

أسس الكيمياء التحليلية

أسس الكيمياء التحليلية

التحليل الوصفي والكمي (حجمي ، وزني) والآلي

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

دار الفجر للنشر والتوزيع

2010

أسس الكيمياء التحليلية

التحليل الوصفى والكمى (حجمى، وزننى) والآلى

أ.د. محمد مجدى واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

كلية العلوم - جامعة الأزهر

رقم الإيداع

14225

التزقيم الدولي I.S.B.N.

977-358-071-7

حقوق النشر

الطبعة الثانية 2010م

جميع الحقوق محفوظة للناسر

دار الفجر للنشر و التوزيع

4 شارع هاشم الأشقر - النزهة الجديدة - القاهرة

ت : 6246252 (00202) ف : 6246265 (00202)

لا يجوز نشر أي جزء من الكتاب أو اختزان مادته بطريقة الاسترجاع أو نقله على أي نحو أو بأي طريقة سواء كانت إلكترونية أو ميكانيكية أو بخلاف ذلك إلا بموافقة الناسر على هذا كتابة و مقدما .

بسم الله الرحمن الرحيم

”ربنا لا تؤاخذنا أن

نسئنا أو أخطانا“

صدق الله العظيم

یا رب

- یا موعونی عند کُریی
- ویا حاجیی فیی وحدتی
- ویا نغیائی عند شدتی
- ومفرعی عند فاقتی
- ورجائی إذا إنقطعت حیلتی ...
- یا الهی واه آبائی
- اجعل لی فرجا ومخرجا
- وإقض حاجتی

(یا رب)

الإهداء

- * إلي روح أبي وأمي
- * إلي زوجتي وأولادي
- * إلي أحفادي ... نور ... ومحمد
- * إلي كل طلاب العلم

في مصر والعالم العربي

المؤلف

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

بسم الله الرحمن الرحيم

" المقدمة "

لقد كان لجابر بن حيان إنجازات كبيرة في مجال الكيمياء التحليلية ، حيث قام بتحضير الفولاذ وتنقية المعادن ، ثم بدأت الكيمياء التحليلية كفرع مستقل منذ عام 1907 وتطورت منذ ذلك الحين فزادت قائمة الكواشف الكيميائية وطرق التحليل للمواد اللاعضوية والعضوية وحدث توسع في استخدام طرق التحليل الفيزيائية والكيميائية الآلية والكيميائية الكهربائية والكروماتوجرافية وطرق التحليل الطيفي والتحليل الإشعاعي وطرق التحليل الطيفي الكتلي :-

والكيمياء التحليلية هي الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط منها . بالإضافة الي تقدير هذه المكونات تقديراً كمياً . وتشمل الكيمياء التحليلية علي التحليل النوعي والتحليل الكمي .

والكيمياء التحليلية ضرورية في كل مطاف ، إذ يقوم الآلاف من المحللين الكيميائيين يومياً بإجراء الملايين من التحاليل علي عينات لمواد أولية ومنتجات وسطية ومخصبات معدنية والمياه والهواء وكذلك التحاليل الطبية . وهي مقرر أساسي في أقسام الكيمياء حيث يتعرف الدارسون علي طرق التحليل الحديثة وإجراء الأبحاث العملية . لإن دراسة الكيمياء التحليلية تنمي عند الطلاب الذهن الكيميائي وتغرس فيهم الخبرة في مجال التجربة الكيميائية ، كما تعودهم علي الدقة والضبط في المعمل .

وتنقسم الكيمياء التحليلية الي قسمين وهما :

أولاً : الكيمياء التحليلية الوصفية :

وهي التي تبحث في فصل العناصر أو المواد في المخاليط والتعرف عليها عن طريق الفصل وكذلك التعرف علي الأسس الحامضية والقاعدية الموجودة في مركب واحد أو مخلوط يتكون من عدة مركبات .

ثانياً : الكيمياء التحليلية الكمية :

وهي التي تهتم بالتقدير الكمي للعناصر أو الشقوق الحامضية والقاعدية أو المركبات الموجودة في عينة ما ، ويتم تقدير المركب تقديراً كمياً علي صورة المركب بأكمله أو علي صورة أحد نواتج تفاعله أو أحد المواد التي يشتق منها . ويتم التحلل الكمي إما بطرق التحليل الوزني أو طرق التحليل الحجمي أو طرق التحليل الآلي .

ويقع هذا الكتاب في اثني عشر باب تغطي مفردات منهج التحليل الوصفي والحجمي والآلي في الكيمياء التحليلية بأسلوب علمي بسيط وواضح . وهذه الأبواب هي " علم الكيمياء التحليلية - الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل - الذوبانية وحاصل الإذابة - أساسيات التحليل الحجمي - نظرية معايرات التعادل - نظرية الأكسدة والاختزال - نظرية المعايرة الترسيبية - التحليل الوزني - طرق التحليل الطيفي - طرق التحليل الجهدية - طريقة التحليل البولاجرافية - طرق الفصل التحليلية " بالإضافة الي المصطلحات العلمية والمراجع وكذلك أكثر من مائة وخمسون (150) مسألة محلولة . وإنني أتقدم بهذا الجهد المتواضع لطلاب الجامعات المصرية والعربية وكذا الباحثين . وكلي أمل أن أكون قد وفقت فيما أصبو إليه من تحقيق الأهداف المنشودة منه ، والله ولي التوفيق .

المؤلف

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

الباب الأول

علم الكيمياء التحليلية

الباب الأول

" علم الكيمياء التحليلية "

أن علم الكيمياء التحليلية هو أحد فروع علم الكيمياء وبواسطته يتم الكشف عن العناصر والمواد ، كما يبين طرق فصل العناصر والمواد ومعرفة مكوناتها . سواء منفردة أو في خليط منها ، إضافة الي تقدير هذه المكونات تقديراً كميّاً . وتشمل الكيمياء التحليلية علي التحليل النوعي والتحليل للكمي ، ويختص الأول بمعرفة نوع العناصر الموجودة في المركب ، أما الثاني فيختص بإيجاد كمية كل عنصر من العناصر .

وهناك علاقة وثيقة بين الكيمياء التحليلية والعديد من فروع العلم الأخرى كما تلعب الكيمياء التحليلية دوراً هاماً في التقدم العلمي والتكنولوجي .وهي ضرورية في كل مكان ، إذ يقوم الآلاف من الكيميائيين يومياً بإجراء الملايين من التحاليل علي عينات لمواد أولية ومنتجات وسطية ومنتجات جاهزة وأسمدة معدنية والمياه والهواء ، بالإضافة الي التحاليل الطبية .

وتقوم الكيمياء التحليلية في كثير من العلوم بدور مهم ، وكذلك فهي لا غنى عنها أساساً في علم الحياة ، إذ يستفاد من التقنية التحليلية في دراسة المواد الحية وعمليات التمثيل الغذائي وغيرها ، ولا يستطيع الأطباء تشخيص الأمراض دون الاستناد الي نتائج التحليلات اللازمة لذلك . كما نجد أن تقسيم المعادن جاء بعد معرفة تامة بالمكونات الكيميائية لها . ولا يستطيع الفيزيائيون تشخيص نواتج تصادم الدقائق ذات الطاقة العالية بدون استخدام التقنية التحليلية في الصناعة الحديثة . أن قيمة المواد الخام ومدى نقاوة منتج صناعي وملاءمته للاستعمال ما والعسيطرة علي العمليات الصناعية في مرحلة أو أكثر نحتاج الي معرفة الكيمياء التحليلية للتأكد من جودة الإنتاج الصناعي .

وتظهر بوضوح أهمية الكيمياء التحليلية في المجال الزراعي في تحسين وزيادة الإنتاج الزراعي ، وأنه لم تتح للإنسان معرفة معلومات صحيحة عن خصوبة التربة بالأسمدة ونمو النبات وتقنية الأغذية والألبان إلا في وقت حديث نسبياً حيث بدأ التوسع والتطور في علم الكيمياء وازدادت الدراسات النظرية والعملية فيه وباتجاهات مهمة ومتباينة ، وظهرت الأجهزة والتقنيات الحديثة التي أسهمت إسهاماً واضحاً في حل كثير من المشكلات التي كانت تعوق تطوير المحصول الزراعي وتحسينه كماً ونوعاً .

تصنيف الكيمياء التحليلية :

يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية حسب الغرض من التحليل الي :

أولاً : التحليل النوعي أو الوصفي : Qualitative Analysis

هو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء أكان في الحالة الصلبة أو في محلول في مذيب معين ولا يتعرض هذا التحليل إطلاقاً الي كميات هذه المكونات .

ثانياً : التحليل الكمي : Quantitative Analysis

ويبحث في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط ، ويتبين من هذا أن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها ؛ لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديرًا كميًا ما لم يتأكد من وجودها وصفيًا . ويشمل التحليل الكمي علي :

1- التحليل الوزني :- Gravimetric Analysis

ويتم التحليل الكمي بالوزن بترسيب المادة تقديرها كميًا في هيئة عنصر منفرد أو مشتق معين معروف التركيب يفصل عن المحلول بالترسيب أو الطرد المركزي ثم غسله وتجفيفه ووزنه . فيحسب وزن المادة المراد تقديرها من معرفتنا لوزن الراسب

وتركيبه بدقة . فمثلاً يمكن تعيين نسبة الكلور في ملح الطعام مثلاً بإذابة وزن معين من الملح في الماء ثم إضافة زيادة من محلول نترات الفضة إليه فيترسب علي شكل كلوريد الفضة ، ثم يرشح الراسب ويغسل ويجفف ثم يوزن لمعرفة كمية الكلور ونسبته في الملح . ويضم التحليل الوزني الطرق التي يتم فيها تقدير أوزان المواد أو بعض مكوناتها بطريقتين هما :-

أ- الطريقة المباشرة Direct method :-

وفيها يتم تحديد قياسات الأوزان لنواتج العملية التحليلية المعروفة التركيب .

ب- الطريقة غير المباشرة Indirect method :-

إذ تحدد بواسطتها قياسات الأوزان المفقودة أو الناقصة في الوزن بوصفها نتيجة لخاصية التطاير بالعينة Volatilization species .

2- طرق التحليل الحجمي : Volumetric Analysis

تستعمل في هذه الحالة طرق مباشرة وغير مباشرة لتعيين أوزان المواد أو بعض مكوناتها وتشمل هذه الطرق ما يلي :-

أ- طريقة المعايرة Titration :-

وتتضمن استعمال محاليل ذات تراكيز معلومة وقياس حجوم مثل هذه المحاليل التي تتفاعل كميّاً مع محلول المادة المراد تقديرها لحد نقطة معينة تسمى نقطة التكافؤ Equivalent point أو نقطة انتهاء التفاعل التي يمكن الكشف عنها بواسطة الأدلة Indicators التي تتضمن تغيراً حاداً في خواص المحلول كاللون أو التعكير الذي نلاحظهما بالعين المجردة أو تقاس بالطرق الكيميائية الفيزيائية كقياس فرق الجهد أو التوصيل الكهربائي . ويسمى المحلول المعلوم التركيز بالمحلول القياسي Standard solution وهو المحلول الذي يحتوي حجم معين منه علي وزن معلوم من المادة المذابة . أما عملية إضافة المحلول القياسي من السحاحة Burette الي حجم معين من محلول المادة المجهولة التركيز في الدورق المخروطي أو العكس حتى يتم التفاعل

فتسمى بعملية المعايرة **Titration** . ومن قوانين التكافؤ الكيميائي وتحديد حجم المحلول القياسي المستعمل في المعايرة نستطيع أن نعين وزن المادة المجهولة أو النسب الوزنية لما فيها من مكونات سواء أكان بطرق مباشرة أو غير مباشرة

ب- التحليل الغازي **Gas Analysis** :-

وتقاس بهذه الطريقة كمية الغازات المستهلكة وفيه تقدر المادة بتقدير حجم الغاز الذي قد يكون هو المادة المراد تقديرها أو ناتجاً عن تفاعل تلك المادة مع مواد أخرى بحث تعطي غازاً يمكن تقديره . ويجب أن لا يفهم بأن عمليات التحليل الكمي والنوعي لا يمكن أن تتم إلا عن طريق التفاعلات الكيميائية . وعمليات الفصل بالطرق الطبيعية لها أثرها الواضح في بناء أكثر مراحل التحليل الكروماتوغرافي لمكونات الخليط ثم يلي ذلك التميز بطرق كيميائية . ومع أن طرق التحليل الحجمي تتطلب توفر شروط وخبرة لتجاوز الأخطاء أو العيوب فأنها تفضل في التطبيق العملي والاستعمال على طرق التحليل الوزني ؛ لأن الأخيرة - على الرغم من دقة النتائج التي يمكن الحصول عليها عند استعمالها بطيئة وتستغرق وقتاً طويلاً لإتمام التحليل ، قد يتجاوز الانتظار للحصول على نتائجها عدة ساعات أو أيام ، وهو ما لا يتفق والحاجة العملية خاصة في السيطرة الكيميائية على العمليات الصناعية لتوجيه التفاعلات الوجهة الصحيحة للحصول على نتائج ذات مواصفات عالية الجودة .

ثالثاً : طرق التحليل الآلي :-

Instrumental Methods of Analysis or Physicochemical Methods of Analysis :

تقدر المادة بقياس بعض خواصها الفيزيائية أو الكيميائية مثل الكثافة واللون ومعامل الانكسار والتوصيلة الكهربائية والتغيرات الحرارية والكهربائية الخ . وتعتمد هذه الطرق أساساً على القياسات الآتية :

1- انبعاث الطاقة الضوئية : Emission of photoenergy

يتضمن هذا القياس إثارة المادة الى مستويات عالية من الطاقة بالطاقة الضوئية أو الكهربائية ثم رجوعها الى مستوى طاقة منخفض فينبعث منها من الطاقة الممتصة وتكون مقياساً لكمية المادة وذلك بواسطة الطرق الآتية :

أ- طرق تسجيل الطيف الإنبعاثي:- Emission spectrography

- حيث تثار المادة باستخدام القوس الكهربائي .

ب- المطياف الفوتومتري باللهب:- Flame photometry

- حيث تثار المادة باستخدام أنواع مختلفة من اللهب وبعد رجوع المادة الى حافة طاقة منخفضة تقاس كمية الضوء المنبعثة .

ج- وميض الأشعة السينية :- X - Ray fluorecene

- حيث تثار المادة بأشعة سينية ذات طول موجي معين وبعد رجوعها الى حالة طاقة منخفضة تقاس الأشعة المنبعثة وهي التي تقوم بتمييز العنصر .

2- امتصاص الطاقة الضوئية : Absorption of photo energy

- ويتضمن قياس كمية الطاقة الضوئية عند طول موجة معينة تمتصها المادة المراد تحليلها ، ولهذا الغرض يمكن استخدام ما يلي:

أ- الطرق الطيفية اللونية Colorimetric methods

ب- الطرق الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية

ج - الطرق الطيفية في المنطقة تحت الحمراء Ultra - violet spectroscopic methods .

د - طريقة الأشعة السينية Infra-red spectroscopic methods .

هـ - الرنين النووي المغناطيسي X - Ray methods

نقلر مغناطيسي (NMR) Nuclear Magnetic Resonance

تتضمن هذه الطريقة التفاعل بين موجات الراديو ونوي الذرات التي تكون في مجال مغناطيسي .

Electro chemical methods

3- الطرق الكهربية :

أ- التحليل بطريقة التوصيل الكهربائي:- Conductimetry

حيث يقاس التغير في معامل التوصيل الكهربائي لمحلول النموذج .

ب- التحليل بقياس فرق الجهد :- Potentiometry

حيث يقاس الجهد الكهربائي المتغير في أثناء التفاعل عند وضع القطب في المحلول ويمكن معرفة انتهاء التفاعل ومن ثم يمكن حساب تركيز المواد المتفاعلة .

ج- التحليل بقياس كمية الكهربية :- Coulometric methods

تقاس كمية الكهربية بالكولوم اللازمة لإكمال التفاعل الكهروكيميائي .

د- البولاروجرافيا :- Polarography

تقاس قيمة التيار الكهربائي حيث تتناسب مع تركيز المادة التي تختزل أو تتأكسد في تفاعل كهروكيميائي عند القطب المايكروني .

4- التحليل الكروماتوجرافي : Chromatographic Analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل علي اختلاف المواد بعضها عن بعض في ميلها للأمتزاز **adsorption** أو التجزئة **Partition** أو التبادل **exchange** خلال سطح مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية ومن ثم يمكن أن تتفصل تلك المواد ، وتتقسم طرق التحليل الكروماتوجرافي الي :

أ- كروماتوجرافيا الأمتصاص :- Adsorption Chromatography

ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الأمتصاص علي السطح .

ب- كروماتوجرافيا التبادل الأيوني :- Ionexchange Chromatography

ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق تبادل الأيونات بين مادة التقدير وبين أيونات السطح الذي يحدث عليه التبادل وهي مادة كيميائية راتنجية .

ج- كروماتوجرافيا التجزئة :- Partition Chromatography

ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الفصل التجزيئي لمخلوط من عدة مواد وتنقسم هذه الطريقة الي كروماتوجرافيا العمود بالتجزئة Column prtition ويتم فيها التحليل علي عمود معبأ بمادة معينة .

د- كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة :- Thin layer Chromatography

وفيه يتم التحليل الكروماتوجرافي بالأنمصاص أو التوزيع علي ألواح زجاجية تنتثر عليها مادة مسامية يجري عليها الفصل والتحليل .

هـ- كروماتوجرافيا الغاز :- Gas Chromatography

يتضمن هذا التحليل الكروماتوجرافي باستخدام غاز ناقل يقوم بحمل أبخرة المواد المحللة فيتم اتصال أبخرة هذه المواد تبعاً لدرجات غليانها أي تظهر أولاً المواد ذات درجات الغليان المنخفضة يتبعها المواد ذات درجات الغليان العالية وتخرج هذه الأبخرة لتنظم الي الغاز الناقل ومن ثم يمكن فصل هذه المواد عن بعضها وتعيينها ويمكن أيضاً بطريقة كروماتوجرافيا الغاز إجراء التقدير الكمي لهذه المواد المنفصلة .

5- طرق مختلفة :

أ- التحليل باستخدام البولاروميتر :- Polarometry

يقاس مقدار الانحراف الناتج عند مرور الضوء المستقطب خلال المحلول .

ب- التحليل بقياس انكسار الضوء :- Refractometry

يقاس معامل الانكسار الذي يقوم بتعيين التركيب الكيميائي للخليط .

ج- مطياف الكتلة :- Mass spectrometry

يمكن بهذه الطريقة قياس النسبة بين شحنة وكتلة أيونات مختلفة ناتجة من تكسير جزيئات كبيرة ومنه يمكن إيجاد الوزن الجزيئي والتركيز .

د- التوصيل الحراري :- Thermal Conductivity

وفيه يقاس التوصيل الحراري ويستدل منه علي تركيب المادة .

هـ- طرق تحليل المواد المشعة :- Radiochemical methods of Analysis

وفيه تشع المادة لتصبح ذات نشاط إشعاعي ثم تعد الأشعة أو الجسيمات المتدفقة منها لغرض تقديرها كمياً .

ومما سبق ، يمكن الآن تصنيف طرق التحليل الي طرق كيميائية وطرق الية .
تتضمن الطرق الكيميائية عمليات كيميائية تستخدم فيها أجهزة وزجاجيات بسيطة ، كما يكون الجزء الضروري فيها هو قياس حجم أو كتلة . في حين تتضمن الطرق الية استخدام آلات معقدة تعتمد علي الكهرباء والبصريات والحرارة حيث تقاس الطاقة التي لها علاقة بتركيز النموذج .

إرشادات معملية Laboratory Instructions

إن استخدام الأدوات ، والمعدات المعملية استخداماً صحيحاً هو شرط ضروري ، لنجاح التحاليل المعملية الدقيقة ، وتكرار ذلك يعمل علي زيادة سرعة إنجاز التحاليل المطلوبة ودقتها .

ولاستخدام معمل التحليل الكمي يتبع ما يلي :-

- 1- المحافظة علي مكان العمل نظيفاً، وجافاً ومجهزاً بالأدوات اللازمة للتجربة فقط .
- 2- استخدام الماء المقطر لتحضير جميع المحاليل وتنظيف جميع الأدوات المستخدمة.
- 3- إتباع خطوات التجربة بدقة واستخدام وقت العمل بكفاءة تامة .
- 4- التعاون في المعمل مطلوب .
- 5- استخدام الإدراك الحسي العام .
- 6- توفير الاحتياطات الصحية لمكافحة الحروق وتأثير الأحماض والقواعد المركزة .
- 7- تسجيل نتائج التجارب مباشرة ، وعدم تسجيلها علي أوراق مبعثرة أو قصاصات ورقية خوفاً علي فقدانها .
- 8- توفير الاحتياطات اللازمة لمكافحة الحوادث والحرائق .

تنظيف الأدوات الزجاجية : - Cleaning of Glassware

قبل البدء بإجراء التجارب يجب اختيار الأدوات اللازمة للتجربة ، وتنظيفها جيداً وإعدادها للتجربة ، وتعد نظافة الأدوات المستخدمة ذات أهمية قصوي في التحاليل الكمية ، كما يجب التأكد من ذلك عن طريق انسياب الماء المقطر علي جدران الوعاء الزجاجي ، دون أن يترك قطرات نتيجة عدم النظافة .

ويتم تنظيف الأدوات الزجاجية كما يلي :-

- 1- يملأ الوعاء بماء ساخن ، حيث يغسل جيداً من الداخل بفرشاة خاصة .

2- تكرار العملية السابقة باستخدام محلول الصابون ، أو محلول الصودا ، ثم يغسل جيداً بماء الصنبور .

3- في حالة عدم نظافة الوعاء بالطريقة السابقة ، يعامل الوعاء بعناية بمخلوط الكرومات [5 % ثاني كرومات البوتاسيوم + حامض الكبريتيك المركز بنسبة (1.1)]

ملحوظة :- في حالة الإصابة بمحلول الكرومات يجب الغسل الفوري بكميات كبيرة من ماء الصنبور ، يعقبها معاملة الجزء المصاب بمحلول بيكربونات الصوديوم .
4- يمكن معاملة الوعاء باستخدام مخلوط البرمنجنات (0.1 عيارياً برمنجنات البوتاسيوم + حمض الكبريتيك المركز بنسبة 1.1) عوضاً عن مخلوط الكرومات.

5- يغسل الوعاء جيداً بماء الصنبور ، ثم ينظف بالماء المقطر ، ويجفف من الخارج.

كذلك يمكن تنظيف الأدوات الخزفية من بقايا الراسب بمحلول مخفف ساخن من حامض الهيدروكلوريك (1:1) ، ثم يستخدم مخلوط الكرومات والماء .

استعمال أدوات القياس الحجمي :- Use of Volumetric Equipments
تستخدم الأدوات الزجاجية الحجمية لقياس أحجام المحاليل ، وأفضل نوع من الزجاج هو الزجاج البيركس ، حيث إنه ذو معامل تمدد منخفض نسبياً ، وجيد المقاومة للمواد الكيميائية ، خاصة المحاليل القاعدية منها ، حيث إنها الأكثر تأثيراً في الزجاج .

السحاحات :- Burettes

يمكن استعمال اليد اليسرى لإضافة المحاليل من السحاحة ، وذلك بهدف التحكم جيداً في محبس السحاحة Stopcock وبهذا تترك اليد اليمنى لتحريك دورق المعايرة أثناء إضافة المحلول .

عند استخدام السحاحة يجب مراعاة ما يلي :-

- 1- التأكد من نظافة السحاحة ، حيث إن السحاحة غير النظيفة تعطي قراءات خاطئة.
- 2- يجب تجفيف السحاحة قبل استخدامها ، أو شطفها ثلاث مرات علي الأقل بالمحلول المستخدم ، خوفاً من حدوث تحريف للمحلول القياسي المستخدم .
- 3- عند ملء السحاحة يجب التأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في الطرف السفلي للسحاحة .
- 4- يجب تجنب ملئ السحاحة مرتين أثناء المعايرة الواحدة ، وذلك بهدف تقليل الخطأ النسبي .
- 5- يجب الإنتظار حوالي دقيقة علي الأقل لأخذ القراءة الصحيحة .
- 6- يجب أخذ القراءة من نفس مستوي تقعر المحلول في السحاحة .
- 7- يجب تشحيم محبس السحاحة ؛ لتسهيل حركة المحبس ، وسلاسة الإضافة ، ويحذر من وضع كمية كبيرة خوفاً من انسداد السحاحة .

المصاصات :- Pipettes

تشتمل المصاصات علي نوعين رئيسيين :-

- 1- ماصات حجمية Volumetric Pipettes .
- 2- ماصات مور المدرجة Mohr (graduated) Pipettes .

تعد المصاصات الحجمية أكثر دقة من المصاصات المدرجة ، وتصمم المصاصات بتدريج دقيق عند حرارة الغرفة ، حيث تضمن انسياباً حراً لكمية محدودة من المحلول خلال فترة زمنية محددة ومن الملاحظ بقاء جزء بسيط من المحلول في الطرف السفلي للماصة ، وهذا الجزء لا يدخل في الحجم المأخوذ . ويجب علي الطالب الترييب علي كيفية استخدام الماصة بسهولة ، وكيفية إضافات كميات محددة من المحلول ، بإستخدام إصبع السبابة index finger ، وبعد أخذ الكمية المطلوبة من المحلول يجب مسح نهاية الماصة بمنشفة ورقية .

الدوارق الحجمية : Volumetric Flasks

تستخدم الدوارق الحجمية لتحضير المحاليل القياسية ، وهي نوات أحجام مختلفة مثل 50 و 100 و 200 و 500 و 1000 مل . تذاب المادة الصلبة في وعاء آخر عادة ثم تنقل كميأ الي الدورق الحجمي . كما يمكن إذابة المادة الصلبة - مباشرة - في الدورق العياري ، وفي هذه الحال تذاب المادة الصلبة في كمية من المذيب تقدر بحوالي ثلاثة أرباع حجم الدورق ، ليسهل رج الدورق بقصد إذابة المادة الصلبة ، وبعد إذابة المادة الصلبة تماماً ، ونقلها الي الدورق كليأ ، يكمل الحجم الي العلامة ، ثم يرج كليأ قبل نقل محتوياته الي وعاء التخزين .

الأدوات الخزفية :- Porcelain

تعتمد مقاومة المادة الخزفية لتأثير المحاليل علي نوعية السطح اللامع ، وعامة فإن الخزف أكثر مقاومة من الزجاج ، ويفضل استخدامه لعمليات التبخير ، ويمكن تسخين الأدوات الخزفية حتى 1200م إذا كان السطح المصقول جيدأ ، ولهذا تستخدم في عمليات حرق الراسب ويجب تجنب إجراء عمليات الصهر مع كربونات الصوديوم والمواد القاعدية الأخرى وحامض الهيدروفلوريك والبيروكبريتات في الجفنة الخزفية وفي هذه الحال يفضل استخدام جفنة البلاتين .

الأدوات البلاتينية Platinum Crucibles

بدون الجفئات البلاتينية لا يمكن إجراء الكثير من التحاليل الكيماوية ، إذ إن درجة انصهاره عالية حوالي 1774م وهي لا تتأثر بالموارد الكيماوية عند أعلي درجات الحرارة إلا في حالات نادرة جداً ويعد البلاتين موصلأ ومشعأ جيدأ للحرارة ، ولا يمتص بخار الماء مطلقأ ، ولذلك يستعمل بنجاح في عمليات حرق الراسب ، وسعنية ضرورية عند التعامل مع الأدوات البلاتينية بقصد الحفاظ علي أشكالها ، وعدم تغييرها كما يجب عدم تحريك محتويات الجفنة البلاتينية بقضيب زجاجي ، خوفاً من إحداث خدوش في المعدن

كما يجب عدم تسخين الجفنة البلاتينية مباشرة على شبكة سلكية ، بل تُسخن على مثلث خزفي ، وكذلك فإن استخدامات البلاتين محدودة جداً ، نظراً لارتفاع ثمنه

العمليات المعملية الشائعة Common Laboratory Operation

تتكون عملية التحليل الكمي من عدة خطوات منفصلة ، بعضها يتكرر في معظم التجارب المعملية ، وبذلك تصبح ضمن العمليات شائعة الاستخدام في المعمل .

نقل السوائل من الكؤوس

في معظم الحالات يتم نقل السوائل عند درجة حرارة الغرفة ، ولكن في بعض الحالات يتم نقل سوائل ساخنة ، وفي هذه الحال يجب تعلم كيفية استعمال ماسك الكأس Beater Tong بطريقة صحيحة إذ يجب استعمال اليد والذراع في وضعها المريح العادي ، وأن يمسك الكأس عن طريق وضع الماسك حول جدار الكأس ، حتى يتم نقل محتوياته بسهولة في حالة نقل السوائل عند درجة حرارة الغرفة يمكن استخدام قضيب زجاجي ووضعه عند شفة الكأس ، وذلك عند تفريغ المحتويات على ورقة الترشيح ، لمنع تسرب جزء من الراشح إلى الجدار الخارجي للكأس .

عملية الترشيح Filtration

إن الهدف من عملية الترشيح هو فصل الراسب عن المحلول الأم Mother Liquor ويسمى السائل الذي يتم الحصول عليه نتيجة هذه العملية بالراشح Filtrate .

وتتم عملية الترشيح باستخدام ورق الترشيح Fitter Paper أما اختيار طريقة الترشيح فإنه يخضع لعدة عوامل مثل : حجم حبيبات الراسب ومدى نشاط حبيبات الراسب ، والهدف من عملية الترسيب : التقدير الكمي والنوعي وفي معظم الحالات يتم جمع الراسب فوق ورقة الترشيح أو غشاء الترشيح . وعمليات الترشيح أنواع ، منها :—

الترشيح تحت تأثير الجاذبية Gravity Filtration

يستخدم في هذه الطريقة ورق الترشيح ، حيث تنثني الورقة الي أنصاف ، ثم أرباع دوائر حيث توضح بعدها القمع الزجاجي ، ويتم تثبيت ورقة الترشيح بالمذيب (يكون عادة ماء مقطر) وأثناء عملية الترشيح يجب عدم ملء ورقة الترشيح أكثر من ثلاث أرباع حجم القمع ، خوفاً من تسرب المحلول غير المرشح الي الراشح ، كما يجب نقل محتويات الكأس كميأ باستعمال نيار من الماء المقطر ، أو المذيب مستخدماً دورق الغسيل وقضيباً زجاجياً . تصنع أوراق الترشيح من أنسجة سليولوزية ، ويجب أن تكون أوراق الترشيح المستخدمة في التحاليل الكمية عديمة الرماد **Ashless** بعكس ورق الترشيح المستخدم في التحاليل النوعية بدرجات متفاوتة من النفاذية ، حيث يتم اختيار النوع المناسب لحجم حبيبات الراسب ، فمثلاً لفصل حبيبات راسب كبريات الباريوم يستخدم ورق ترشيح بطيء جداً وذو مسامات دقيقة جداً ، كما يستخدم ورق الترشيح من النوع المتوسط لترشيح أوكزوالالات الكالسيوم ، ومن الضروري حفظ ورق الترشيح بعيداً عن الغبار وأبخرة المعمل .

الترشيح بالتفريغ الجزئي : Suction Filtration

يفضل استخدام هذه الطريقة عند توافر إمكانياتها ، لأنها أكثر سرعة من الطريقة السابقة وتستخدم في هذه الحالة جفئات جوش وجفئات الترشيح الزجاجية المسامية ، حيث يتعذر - أحياناً - استخدام ورق الترشيح العادي ، لتجنب التفاعلات التي قد تحدث بين السائل الأم ، ومادة السليولوز من جهة ، واتساع حجم مسام ورقة الترشيح مقارنة بحبيبات الراسب من جهة أخرى ، كما تدعم الجفنة بحلقة مطاطية توضع داخل القمع علي دورق التفريغ . يتم التفريغ بواسطة مضخة تفريغ كهربائية حيث تستخدم أنواع عديدة من الجفئات ذات القاعدة المسامية ، مثال :-

1- جفنة جوش : Gooch Crucible

يصنع هذا النوع من مادة الخزف وهو ذو قاعدة لها فتحات صغيرة متعددة ، حيث يتكون وسط الترشيح من أنسجة الأسبستوس التي تعمل علي تجميع الراسب ذي الحبيبات الصغيرة

2- جفئات الترشيح الخزفية المسامية :-

Porous Porcelain filter Crucibles

وهي ذات قاعدة خزفية مسامية حيث يمكن تسخينها الي درجات حرارة عالية ، ويمكن استخدامها لترشيح المحاليل المائية أو الأحماض المخففة عند درجات حرارة عالية ، ولكنها تتأثر بالمحاليل القاعدية . ويمكن الحصول علي ثلاثة أنواع ، نسبة الي حجم الفتحات وهي ذات أقطار 15 ، 5 ، 1.2 ميكرون .

3- جفئات الترشيح الزجاجية المسامية :-

Sintered – glass filter Crucibles

تصنع في العادة من الزجاج البورسليناتي ، ولها قاعدة مسامية تتكون من زجاج حبيبي ملبد مصهور علي قاعدة الجفنة ، ويمكن الحصول عليها عند درجات متفاوتة من حجم الفراغات ابتداء من 5 الي 120 ميكرون ويستخدم هذا النوع في حالة التعامل مع راسب يمكن تجفيفه عند درجات حرارة منخفضة نسبياً ، ويمكنها تحمل الماء والأحماض المخففة الساخنة ولكنها تتأثر بالمحاليل القاعدية خاصة عندما تكون ساخنة . وتستخدم أيضاً في صناعة أقمار بوخنر Buchner لجمع الأملاح بعد تبلورها .

عملية الغسيل :- Washing

تجري هذه العملية أثناء نقل الراسب الي ورقة الترشيح ، حيث يتم نقل بقايا الراسب العالقة بالكأس - كميأ- بإضافة تيار من الماء المقطر ، واستخدام القضيب الزجاجي لتحريك حبيبات الراسب الملتصقة بالكأس وبعد التأكد من نقل الراسب كميأ بهذه الطريقة ، يغسل القضيب الزجاجي داخل قمع الترشيح . في بعض الحالات يتم استخدام محاليل أخرى لإجراء عملية الغسل ، وبعد يجب التأكد من خلو الراسب من بعض الأيونات المراد التخلص منها ، وذلك بأخذ بضع قطرات من الراشح في مرحلته الأخيرة ، حيث يضاف اليها المحلول المميز لهذا الأيون .

التجفيف واستخدام المجفف : Drying and use of desiccator

غالباً يتم تجفيف المواد الصلبة عند درجة حرارة تتراوح ما بين 105، 110 درجة مئوية لمدة ساعة علي الأقل، وذلك بغرض التخلص من الرطوبة ويفضل إعادة تجفيف العينة ، ووزنها عدة مرات ، للوصول الي الوزن الثابت . يستخدم المجفف **Desiccator** لتجفيف العينات ، أو لحفظ العينات الجافة ، حيث يتكون من وعاء زجاجي كبير له غطاء محكم ، يحفظ الهواء الجوي داخل الوعاء خالياً من بخار الماء وذلك بواسطة استخدام مادة التجفيف **Desiccant** التي توضع في الجزء السفلي من الوعاء ، بينما يخصص الجزء العلوي لوضع العينات المراد تجفيفها ، ويتم فصل الجزء العلوي عن السفلي بواسطة صفيحة خزفية ذات فتحات عديدة . يمكن تحريك غطاء المجفف عن طريق الانزلاق الجانبي ، ويجب مراعاة عدم وضع العينات الساخنة جداً مباشرة في المجفف - الذي لا يحتوي علي محبس ، لمعادلة الضغط داخل المجفف بالضغط الجوي - بل يجب خفض درجة حرارتها الي حوالي 100م قبل وضعها في المجفف ، لأن العينات الساخنة جداً تعمل علي تمديد الهواء داخل وعاء المجفف ، وبعد قفل الغطاء وبرودة العينات ينكمش الهواء الداخلي ويحدث تفريغ داخلي ، مما يصعب بعدها فتح الغطاء ثانية ، مما يؤدي الي تناثر محتويات العينة داخل المجفف ، أما عن مادة التجفيف فإنه من الواجب أن تتمتع بمقدرة عالية علي امتصاص الرطوبة ومن هنا فإنها تعمل علي حفظ الهواء داخل المجفف خالياً من الرطوبة ومن أمثلتها كلوريد الكالسيوم المحبب اللامائي CaCl_2 وأكسيد الكالسيوم CaO وأوكسيد الماغنسيوم MgO وكبريات الكالسيوم اللامائية CaSO_4 والسيلكاجل **Silica gel** وبيركلورات الماغنسيوم اللامائية $\text{Mg} (\text{ClO}_4)_2$ وكبريات الصوديوم اللامائية وحامض الكبريتيك المركز H_2SO_4 وغيرها .

حرق الراسب Ignition of Precipitate

نظراً لصعوبة فصل الراسب عن ورقة الترشيح فإنه يتم نقل الراسب مع ورقة الترشيح المطوية جيداً الي جفنة للحرق حيث يتم رفع درجة الحرارة تدريجياً ، حتى تتحول ورقة الترشيح الي غاز ثاني أكسيد الكربون ويبقى الراسب فقط ويفضل في هذه

لحالة استخدام ورقة الترشيح عديمة الرماد **Ashless** ثم تبرد الجفنة الي درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة حرارة الغرفة ، حيث توضع في المجفف قبل عملية الوزن ويجب أن توضع العينات المتميعة في المجفف وهي علي درجة حرارة أعلى من 100 درجة مئوية ، أثناء عملية الحرق يجب البدء بدرجة حرارة غير مرتفعة بقصد تجفيف الراسب وحفظه من التناثر علي جدران الجفنة وبعد ذلك يتم رفع درجة الحرارة تدريجياً حتى تتكامل عملية الحرق

تسجيل البيانات Recording of date

يجب أخذ جميع البيانات وتسجيلها بطريقة صحيحة ، علي ورقة البيانات في الكراس تسجيل المعلومات الخاص بالمعمل ، ويجب عدم تسجيل البيانات علي أوراق منفصلة ، خوفاً من فقدانها ، كذلك يجب تسجيل جميع البيانات ذات العلاقة بالتجربة وإجراء الحسابات في كراسي تسجيل المعلومات الرسمية .

• الأسئلة •

- 1- اكتب مذكرات مختصرة عن :
 - أ - التحليل النوعي .
 - ب - التحليل الكمي .
 - ج - التحليل الوزني .
 - د - التحليل بالمعايرة .
 - هـ - التحليل الغازي .
- 2- " هناك طرق للتحليل الآلي تتضمن إثارة المادة ونتيجة لذلك يحدث إنبعاث للطاقة الضوئية " اذكر هذه الطرق .
- 3- تكلم عن :
 - أ - طرق التحليل بامتصاص الطاقة الضوئية .
 - ب - طرق التحليل الكهربائيّة
- 4- أذكر الشروط الضرورية لاستخدام معمل التحليل الكمي .
- 5- ما هي الشروط الواجب توافرها عند استخدام المسحاة .
- 6- وضح باختصار كل من :
 - أ - الماصات
 - ب - الدوارق الحجمية
 - ج - الأدوات الخزفية
 - د - الأدوات البلاستيكية
- 7- اشرح بالتفصيص عملية الترشيح تحت تأثير الجاذبية
- 8- تكلم عن عملية التجفيف واستخدام المجفف
- 9 - اشرح عملية حرق الراسب .

الباب الثاني

الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل

الباب الثاني

الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل

Errors and treatment of Analytical Date

تعد جميع النتائج المختبرية معرضة للأخطاء وإن القيم المقاسة تختلف دائماً عن القيمة الحقيقية فإذا أعيد قياس قيمة معينة باستعمال نفس طريقة العمل فيلاحظ وجود اختلاف مهما كان صغيراً بين هذه القيم . ويمكن تقليل هذا الاختلاف بين القياسات باتباع طرق تحليل متعددة ولكن لا يمكن التخلص من هذا الاختلاف تماماً . وعليه فإن تكرار القياسات لنفس القيم المقاسة ضرورة لا بد منها حتي يمكن الحصول علي نتائج دقيقة . ويمكن تحديد مصادر الأخطاء في التحليلات الكيميائية بنوعين أساسيين هما : الأخطاء المحددة **determinate errors** والأخطاء غير المحددة **indeterminate errors** ولا يمكن معرفة مقدار وعلامتها وغالباً ما تسمى بالأخطاء العشوائية وهي تتبع قوانين الاحتمالات

الاطءاء المحددة :-

وهي الاخطاء التي يمكن تعيين وتحديد مصادرها وتسمى أحياناً بالأخطاء النظامية **Systematic errors** ويمكن تصنيف هذا النوع من الأخطاء علي النحو التالي :-

أ- أخطاء اليه **Instrumental errors**

وهي الأخطاء المقترنة بالآلة وأسبابها :-

- 1- عدم التأكد من قراءة القياس.
- 2- استعمال أوزان وأدوات غير معايرة.
- 3- استعمال مواد كيميائية مجهولة النقاوة.
- 4- الاستعمال الخاطئ لبعض الأدوات المختبرية.
- 5- الجهاز المستعمل للقياس .

ب- أخطاء ناتجة من طبيعة طريقة التحليل **Methodic errors**

وهي ناتجة عن استعمال طريقة غير مناسبة وأسبابها :-

- 1- ارتفاع في قابلية ذوبان الراسب .
- 2- التفاعلات غير التامة وغير القياسية.
- 3- تلوث الراسب.
- 4- تحليل الراسب أثناء عملية الغسل أو الحرق.

ج- أخطاء تشغيلية **Operative errors**

وهي ناتجة عن المحلل الكيميائي وأسبابها :-

- 1- التحليل في أوان غير مغطاه ودخول مواد غريبة داخل النموذج.
- 2- كثرة غسل الراسب وذوبانه.
- 3- عدم استعمال المجففات المناسبة.
- 4- التجفيف والحرق غير الكاملين.
- 5- وزن الجفنة (أو البودقة) قبل تبريدها .
- 6- فقدان جزء من الراسب أثناء عمليات الترشيح والغسل والحرق والوزن

د- أخطاء شخصية **Personal errors**

وهي مقترنة بالشخص وهو المحلل الكيميائي وأسبابها :-

- 1- عدم مقدرة المحلل على التمييز بين الألوان المختلفة.
- 2- قلة الإدراك الحسي للمحلل.

3- التمييز في اختيار نتيجة دون أخرى

تأثير الخطأ المحدد على نتيجة التحليل :-

تعد الأخطاء المحددة أخطاء ثابتة **Constant errors** وأخطاء نسبية

Proportional errors كلاهما يعتمدان على حجم وكمية النموذج قيد التحليل .

ومن الصعب معرفة الأخطاء المحددة ولكن معايرة الأجهزة والأدوات المستعملة تقلل مقدار هذه الأخطاء . وفيما يلي بعض الطرق التي يمكن الاستعانة بها لمعرفة هذه

الأخطاء وتحديد مقدارها :-

- 1- تحليل نماذج قياسية .
- 2- إجراء التحليل بطرق مختلفة .
- 3- استعمال تحليلات ضابطة blank determination
- 4- استعمال تحليلات لنماذج مختلفة الأوزان .

إذا تفحصنا مجموعة من المشاهدات ، أو البيانات الإحصائية عن ظاهرة من الظواهر فإننا نجد أن هذه البيانات تميل إلى التركز حول قيمة معينة ، وهذا الميل نحو تلك القيمة هو ما يسمى بالنزعة المركزية لهذه البيانات وتسمى تلك القيمة بالقيمة المتوسطة للبيانات . وهناك أكثر من قيمة متوسطة تتجه نحوها البيانات ومن هذه القيم يمكننا أن نعدد : الوسط الحسابي ، والوسيط ، والمنوال وقد تتساوي هذه القيم في بعض التوزيعات ، وقد تختلف ، ولكن لكل من هذه القيم طريقة خاصة لحسابها ، وتعرفها .

الوسط الحسابي Mean (\bar{X})

يلجأ الكيميائيون في تحاليلهم إلى تكرار عملية التحليل للعينة من مرتين إلى خمس مرات ومن ثم يؤخذ الوسط الحسابي لهذه النتائج ، حيث يعرف الوسط الحسابي لمجموعة من القيم أو النتائج على أنه مجموع هذه القيم مقسوماً على عددها رياضياً فإن :-

$$i = N$$

$$\sum x_i$$

$$\bar{X} = \frac{i = 1}{N}$$

حيث \bar{X} : الوسط الحسابي X_i النتائج ، \sum إشارة المجموع ، N = عدد النتائج .

مثال (1)

احسب الوسط الحسابي للنتائج التالية :

25.7 , 26.0 , 25.3 , 26.1 , 25.4 , 25.7

الحل :

$$\frac{1542}{6} = \frac{257+260+253+261+254+257}{6} = \bar{X}$$
$$25.7 = \bar{X}$$

الوسيط الحسابي : Median

وهو مقياس آخر من مقاييس النزعة المركزية الشائعة الاستعمال ، ويمكن تعريفه علي أنه القيمة التي تتوسط التوزيع ، فإذا كان لدينا النتائج 2 ، 7 ، 16 ، 20 ، 25 ، 27 ، ومرتبّة ترتيباً تصاعدياً فإن وسيط هذه المشاهدات هو النتيجة 18 ، حيث إن هناك ثلاث نتائج تقل عنها ، وثلاث نتائج أخرى تزيد عليها . ومن الواجب ملاحظة أن عدد النتائج الواردة يساوي 7 وهو عدد فردي . أما إذا كان عدد المشاهدات الواردة في التوزيع زوجياً ، مثلاً 2 ، 7 ، 16 ، 20 ، 23 ، 27 ، 30 ، 35 فإن الوسيط يؤخذ علي أنه الوسط الحسابي للقيمتين المتوسطتين 20 ، 23 أي (21.5) حيث نلاحظ أن عدد القيم التي تقل عن 21.5 يساوي 4 قيم ، وعدد القيم التي تزيد علي 21.5 يساوي أيضاً 4 .

المنوال : Mode

وهو القيمة الأكثر شيوعاً ، وتكراراً في المشاهدات ، أو النتائج المتحصل عليها فمثلاً النتائج التالية 1.55 ، 1.53 ، 1.55 ، 1.55 ، 1.55 ، 1.52 ، 1.55 ، 1.56 وعليه فإن المنوال لهذه النتائج هو 1.55 حيث إنها القيمة التي تكررت أكثر من بقية القيم .

مقاييس التشتت : Measures of Dispersion

عند مقارنة مجموعتين ، أو أكثر من القيم يكون استخدام المتوسطات الحسابية غير كاف ، فقد يتساوي متوسطاً مجموعتين ، في حين يختلفان من حيث توزيع القيم في كل مجموعة وتباعدها عن بعضها بعضاً ، فقد تكون قيم إحدى المجموعتين متقاربة

، في حين تكون قيم المجموعة الأخرى متباعدة ومشتتة ، وكلما تباعدت القيم بعضها زاد تشتتها وعندها تكون النتائج غير متجانسة ، وكلما اقتربت من بعضها قل تشتتها وازدادت تجانسها . ولاحظ مثلاً أن مجموعتي القيم B, A

$A (22, 20, 19, 18, 16)$

$B (35, 28, 20, 10, 2)$

لهما نفس الوسط الحسابي (19) ولكن قيم المجموعة B أكثر تشتتاً من قيم المجموعة A . ومن المقاييس الإحصائية التي تبين لنا درجة تشتت قيم مجموعة ما :-
المدى ، الانحراف المتوسط ، الانحراف المعياري .

المدى : Range (w)

وهو الفرق بين أكبر قيمة ، وأصغر قيمة في النتائج المتحصل عليها ، مثلاً :
أكثر قيمة وأصغر قيمة في النتائج المتحصل عليها التالية :

28 ، 27 ، 27.5 ، 28.3 ، 29 ، 30.2 ، 29.5 ، 30.5

هما علي التوالي 27 ، 30.5

فيكون المدى $(w) = 30.5 - 27 = 3.5$

والمدى هو أبسط أنواع مقاييس التشتت ، إلا أنه أقلها دقة واستعمالاً ، لتأثره الكبير بالقيم المتطرفة في المشاهدات ، والنتائج المتحصل عليها .

الانحراف المتوسط : Mean Deviation

وهو الوسط الحسابي للقيم المطلقة لانحرافات النتائج المتحصل عليها عن وسطها الحسابي ، ويمكن اعتماد القاعدة الرياضية التالية لحساب الانحراف المتوسط .

$$\frac{\sum (X_i - \bar{X})}{N} = \text{الانحراف المتوسط}$$

حيث \bar{X} هو الوسط الحسابي ، X_i هي النتائج المتحصل عليها .
و N هو عدد النتائج .

مثال (2) :

احسب الانحراف المتوسط للنتائج التالية :

13 , 15 , 18 , 20 , 17 , 12 , 10

الحل :

$$15 = \frac{150}{7} = \frac{13+15+18+20+17+12+10}{7} = \frac{\sum X}{N} = \bar{X}$$

$$\frac{\sum (X_i - \bar{X})}{N} = \text{الانحراف المتوسط}$$

$$2.86 = \frac{20}{7} = \frac{2+0+3+5+2+3+5}{7} =$$

Standard Deviation : الانحراف المعياري

وهو أكثر مقاييس التشتت شيوعاً ، واستعمالاً ، ولحسابه نلجأ الي مقياس آخر من مقاييس التشتت يدعي التباين ، والتباين هو متوسط مربعات انحرافات قيم النتائج المتحصل عليها عن الوسط الحسابي لها . فإذا كانت القيم X_1, X_2, X_3, \dots مجموعة من المشاهدات وسطها الحسابي \bar{X} فإن $\sum (X_i - \bar{X})^2$ يمثل مجموع مربعات انحرافات القيم عن وسطها الحسابي ، وعند ذلك يمكن حساب التباين الذي يرمز له بالرمز δ^2 (سيجما تربيع) من العلاقة التالية :

$$\delta^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N}$$

والانحراف المعياري هو الجذر التربيعي للتباين ويرمز له بالرمز

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N}}$$

حيث تستخدم هذه العلاقة إذا كان عدد القراءات (N) كبيراً جداً ، ويفوق الثلاثين قراءة ، أما إذا كان عدد القراءات أقل من 30 فإن الإنحراف المعياري يعطي من العلاقة .

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

حيث $N - 1$ هي عبارة عن درجات الحرية Degrees of Freedom

مثال (3) :

احسب قيمة الانحراف المعياري للنتائج التالية : 14 ، 15 ، 10 ، 18 ، 19 ، 20

الحل :

$$16 = \frac{96}{6} = \frac{20+19+18+10+15+14}{6} = \bar{X}$$

ونظراً لأن عدد النتائج أقل من 30 تستخدم العلاقة (13.4.b) لحساب الانحراف المعياري .

$$= \sqrt{\frac{(14-16)^2 + (15-16)^2 + (10-16)^2 + (18-16)^2 + (19-16)^2 + (20-16)^2}{6-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{4+1+36+4+9+16}{5}} = \sqrt{\frac{70}{5}} = 3.74$$

مثال (4) :

في تحليل محتوى عينة صخرية من كوبونات الكالسيوم CaCO_3 سجلت النتائج التالية: 60 ، 65 ، 70 ، 73 ، 80 ، 75 ، 64 ، 70 % أوجد من ذلك المدى ، والانحراف المعياري المتوسط ، والانحراف المعياري .

الحل

من الجدير بالذكر أن هناك اصطلاحين هامين في المعالجات الإحصائية للنتائج ، هما الدقة **Accuracy** والأحكام **precision** وتعرف دقة قراءة ما بأنها مقدار تباعد القراءة عن القيمة الحقيقية ، كما يقدر الأحكام بتباعد قراءة المشاهدة عن متوسط كافة القراءات .

ويجب ملاحظة الفارق الكبير ما بين الدقة والأحكام ، حيث إن الدقة تقارن القيمة المأخوذة بالقيمة المقبولة ، وأما الأحكام فهو يقارن القراءة بقراءة أخرى ، أخذت بنفس الظروف وببنفس الطريقة التي أخذت بها القراءة الأولى .
الدقة في القراءة غالباً ما توضع علي شكل الخطأ المطلق ورياضياً

$$E = X_i - X_t$$

حيث أن الخطأ المطلق (E) هو عبارة عن الفرق بين القيمة المشاهدة (X_i) والقيمة المقبولة (X_t).

مثال (5) :

في تجربة لتحديد النسبة المئوية للكلوريد في عينة ما سجلت النتائج التالية :-

المحاولة :	X_3	X_2	X_3
% للكلوريد :	24.36	24.19	24.39

فإذا علمت أن العينة تحتوي علي 24.36% كلوريداً ، فأوجد الخطأ المطلق في المتوسط الحسابي .

الحل :

$$\bar{X} = \frac{24.39 + 24.19 + 24.36}{3} = 24.31$$

$$E = X_i - \bar{X}$$

$$= 24.31 - 24.36 = - 0.05 \%$$

$$X_i = \bar{X} \text{ حيث}$$

والإشارة السالبة هنا تعني أن المتوسط الحسابي ، أو المشاهدة أقل من القيمة المقبولة ، أما إذا كانت الإشارة موجبة فهذا يعني أن القراءة أعلى من القيمة المقبولة ، ويكون الخطأ النسبي مساوياً

$$(PPT) = \frac{100 \times 0.05}{24.36} = - 0.2 \% = - 2 \text{ جزئين لكل ألف جزء (PPT)}$$

تصنيف الأخطاء : Classification of Errors

تصنف الأخطاء الي نوعين رئيسيين هما الأخطاء المحددة

Determinante Errors والأخطاء غير المحددة **Indeternninante Errors**

وتعرف الأخطاء غير المحددة علي أنها تلك الأخطاء التي لا يمكن تحديدها ، وتعريفها ، وليس لها قيمة مقاسة ، وأما الأخطاء المحددة فهي التي لها قيم محددة يمكن قياسها .

وتحتوي الأخطاء المحددة علي الأخطاء الشخصية ، مثل : الإهمال ، أو عدم

القدرة علي تميز الألوان ، وكذلك تحتوي علي الأخطاء الآلية والأخطاء الناتجة عن

طريقة التحليل المختارة . ويمكن تصحيح مثل هذه الأخطاء بإجراء تحليل لعينات قياسية ، أو إجراء اختبارات المقارنة Blank واستخدام أحجام مختلفة من العينة .

التوزيع الطبيعي : Normal Distribution

لقد بينت الدراسات الإحصائية أن المنحنيات البيانية لتوزيعات كثير من الظواهر الطبيعية المختلفة ، على مجموعة عشوائية كبيرة من النتائج تأخذ شكلاً قريباً من عمل المنحنى الطبيعي ، ذي القمة الواحدة والمتماثل حول محور يمر بقمته . والصورة العامة لمعادلة المنحنى الطبيعي هي :

$$y = \frac{e^{- (x - \mu)^2 / 2 \sigma^2}}{\sigma \sqrt{2 \pi}}$$

$$Z = \frac{X_i - M}{\sigma} \quad \text{وبفرض أن}$$

$$\therefore y = \frac{e^{- Z^2 / 2}}{\sigma \sqrt{2 \pi}}$$

حيث X هي قيمة الملاحظة الواحدة، M هي المتوسط الحسابي الحقيقي $(x - M)$ هو الانحراف عن المتوسط الحسابي الحقيقي y هي تكرار قيم $(x - M)$ و σ هي الانحراف المعياري ، ويطلق على Z اسم القيمة المعيارية .

ومن الجدير بالذكر أن المساحة تحت هذا المنحنى تساوي الوحدة (أي واحد صحيح) وهناك جداول معدة لتبين المساحة تحت هذا المنحنى والمحصورة بين $Z = \infty$ إلى Z حيث Z مقدار موجب ، أي المساحة تحت المنحنى الواقعة إلى يسار القيمة المعيارية X .

مثال (6) :-

تم تحليل 3000 عينة ، حيث أخذت نتائج التحليل شكلاً قريباً من التوزيع الطبيعي وكان الوسط الحسابي \bar{X} لهذه النتائج يساوي 170 نانوجراماً / لتر ، والانحراف المعياري لها يساوي 5 . احسب :

- 1- نسبة العينات التي تزيد محتواها علي 185 نانوجراماً / لتراً .
- 2- عدد العينات التي يزيد محتواها عن 185 نانوجراماً / لتراً .

الحل :-

(1) نحول القيم الخام الي قيم معيارية باستخدام القانون

$$Z = \frac{X - \bar{X}}{\delta}$$

فنجد أن القيمة المعيارية للتركيز 185 نانوجراماً / لتراً =

$$3 = \frac{170 - 185}{5}$$

وحيث أن نسبة المساحة تحت $Z = 3$ هي 0.9987

إذا نسبة المساحة فوق $Z = 3$ هي $1 - 0.9987 = 0.0013 = 0.13\%$

وهذا يعني أن نسبة العينات التي يزيد علي 185 نانوجراماً / لتراً هي 0.13%

(2) بما أن نسبة العينات التي يزيد التركيز فيها علي 185 نانوجراماً / لتراً هي 0.13% فإن عدد العينات يساوي .

$$3.90 = 3000 \times \frac{0.13}{100}$$

أي يساوي تقريباً 4 عينات

اختبار Q :- Q - Test

عند إجراء تحليل ما ، قد نجد أن نتيجة من النتائج تبتعد عن بقية النتائج ، من المحتمل أن تكون هذه النتيجة خاطئة ، ولكن كيف يمكن إهمال هذه النتيجة أو اعتمادها ؟ ولإجراء اعتماد نتيجة من النتائج أو إهمالها نلجأ الي اختبار عرف باختبار Q (Q-Test) حيث يتم في هذا الاختبار ترتيب النتائج ترتيباً تصاعدياً وتعطي رموزاً للدلالة عليها مثل $(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$ واختبار أقل نتيجة تطبق العلاقة:

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

وعند اختبار أعلى نتيجة تطبق العلاقة :

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

وتقارن القيم المتحصل عليها مع قيم مثالية معدة في جداول خاصة فإذا كانت قيمة Q المثالية $Q <$ الحسابية فإن النتيجة تثبت ، أما إذا كانت النتيجة أن قيمة Q المثالية $>$ الحسابية فتلغى النتيجة ويتم إهمالها .

جدول : قيم Q المثالية عند مستوي الثقة 90 %

Q	0.41	0.44	0.47	0.51	0.56	0.64	0.76	0.94
N	10	9	8	7	6	5	4	3

ومن الجدير بالذكر أن اختبار Q يطبق في البداية علي أكبر قيمة وأصغرها ، فإذا حذفت إحداها نطبق الاختبار علي القيمة التي تليها ، وهكذا .

مثال (7) :

عند معايرة حامض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم والمعروف العيارية
سجلت النتائج التالية لمعايرة الحامض

0.1014 , 0.1018 , 0.1015 , 0.1019 , 0.1021 , 0.1025 , 0.1059

اوجد أي القيم يمكن الإحتفاظ بها ، وأي القيم يمكن إهمالها .

الحل :

ترتيب القيم تصاعدياً :

0.1014 , 0.1015 , 0.1018 , 0.1019 , 0.1021 , 0.1025 , 0.1059
 $X_1 \quad X_2 \quad X_3 \quad X_4 \quad X_5 \quad X_6 \quad X_7$

نطبق الاختبار علي القيمة 0.1059

$$Q_{\text{الحسابية}} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{X_7 - X_6}{X_7 - X_1} = \frac{0.1059 - 0.1025}{0.1059 - 0.1014} = 0.80$$

وبمقارنة هذه القيمة مع القيمة المثالية من جدول قيم Q المثالية عند مستوى الثقة 90 %
عندما يكون عدد القراءات يساوي 7 نجد أن Q المثالية تساوي 0.15

∴ Q الحسابية < Q المثالية

إذا هذه القيمة أكبر من القيمة المثالية، وعليه تحذف هذه القراءة ، ونختبر القيمة التي
تليها (القيمة 0.1025)

$$Q_{\text{الحسابية}} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{0.1025 - 0.1021}{0.1025 - 0.1014} = 0.36$$

وبقارنة هذه القيمة مع القيمة المثالية من الجدول (4.13) عندما يكون عدد القراءات يساوي 6 ؛ حيث حذفت القيمة العليا نجد أن :

$$Q_{\text{المثالية}} \text{ يساوي } 0.56$$

$$Q_{\text{الحسابية}} > Q_{\text{المثالية}}$$

وعليه فأت القيمة 0.1025 تثبت .

ونختبر القيمة الصغرى (القيمة 0.1014)

$$Q_{\text{الحسابية}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{0.1015 - 0.1014}{0.1025 - 0.1014} = 0.091$$

وبمقارنة هذه القيمة مع قيمة $Q_{\text{المثالية}}$ من الجدول (4.13)

نجد أن $Q_{\text{المثالية}} = 0.56$ وعليه فإن :

$$Q_{\text{الحسابية}} > Q_{\text{المثالية}}$$

ولذلك فإن القراءة 0.1014 تثبت .

الارتباط Correlation

أن دراسة العلاقة بين ظاهرتين، أو متغيرين ، ومعرفة مقدار هذه العلاقة أمر هام جداً في الحياة العملية ، وعلي الأخص للباحثين، والمخططين ، وتسمى العلاقة بين متغيرين بالارتباط ، وتقاس درجة العلاقة بين متغيرين يأخذ من القيم المحصورة بين $(-1 , +1)$ فإذا رمزنا لمعامل الارتباط بالرمز R فإن $[R \in (-1 , +1)]$

ومن السهل تكوين فكرة عن العلاقة بين متغيرين بيانياً ؛ حيث يمكن رسم الإحداثيين X و y الذين يمثلان المتغيرين ، ويسمى الشكل الناتج شكل الإنتشار ، فإذا أمكن تمثيل مجموعة النقاط الممثلة للمتغيرين في هذا الشكل بخط مستقيم - حيث تكون

هذه النقطة قريبة من الخط المستقيم _ كانت العلاقة (بين المتغيرين) قوية ، وإذا كانت النقطة مبعثرة ، ولا يمكن تمثيلها بخط مستقيم كانت العلاقة بين المتغيرين ضعيفة .

ويكون معامل الارتباط موجباً إذا كان المتغير في الظاهرتين يسير في نفس الاتجاه ، وفي هذه الحالة نجد أنه إذا زادت قيمة أحد المتغيرين تزداد قيمة المتغير الثاني ، وإذا قلت قيمة أحد المتغيرين تقل قيمة المتغير الثاني ، ويقال لمثل هذا الارتباط الطردي ، ويكون الارتباط سالباً إذا كان التغير في إحدى الظاهرتين يسير في اتجاه معاكس لإتجاه التغير في الظاهرة الأخرى ، أي إذا زادت قيمة أحد المتغيرين قلت قيمة المتغير الثاني ، ويدعي هذا الارتباط العكسي . عند حساب قيمة معامل الارتباط ، فإذا كانت قيمته $+0.9$ فيعبر هذا عن علاقة قوية بين متغيرين ، ومعامل الارتباط $+0.5$ يعبر عن علاقة متوسطة ، أما معامل الارتباط $+0.2$ فيعبر عن علاقة ضعيفة .

ويمكن حساب قيمة معامل الارتباط بين المتغيرين X , Y باستخدام العلاقة الرياضية التالية :

$$R = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

مثال (8) : -

احسب معامل الارتباط بين التركيز وقيم الامتصاصية التالية :

التركيز	5	10	20	25	40	50	60	70	نانوجرام/ مل
الامتصاصية	0.03	0.07	0.09	0.11	0.18	0.21	0.23	0.28	وحدة امتصاص

الحل :

يجب حساب الوسط الحسابي للتركيز والامتصاصية

التركيز $(\bar{X}) = 32.78$ نانوجرام / مل

الامتصاصية $(\bar{y}) = 0.1388$ وحدة امتصاص

يتم عمل الجدول التالي :-

$(y_i - \bar{y})(x_i - \bar{X})$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(X_i - \bar{X})^2$	$y_i - \bar{y}$	$X_i - \bar{X}$	الامتصاصية (y) A.U.	التركيز ng/ml (x)
3.022	0.0118	771.7	-0.1088	-27.78	0.03	5
2.023	0.0079	518.9	-0.0888	-22.78	0.05	10
1.223	0.0047	316.1	-0.0688	-17.78	0.07	15
0.624	0.0024	163.3	-0.0488	-12.78	0.09	20
0.224	0.0008	60.5	-0.0288	-7.78	0.11	25
0.297	0.0017	52.1	-0.0412	7.22	0.18	40
1.226	0.0051	2965	-0.0712	17.22	0.21	50
2.482	0.0083	740.9	-0.0912	27.22	0.23	60
5.255	0.0199	1385.3	-0.1412	37.22	0.28	70
16.376	0.0626	43053	0.0	0.0	1.25	295

وبالتطبيق في القانون

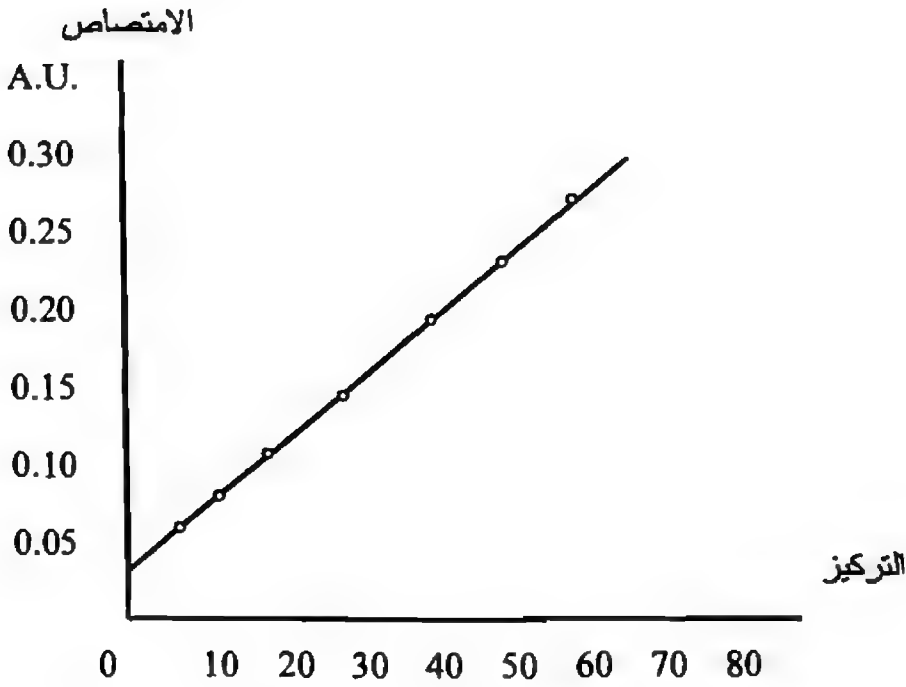
$$R = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

نحصل علي

$$R = \frac{16.376}{\sqrt{4305.3 \times 0.0626}}$$

$$= \frac{16.376}{16.417} = 0.9975$$

وقيمة معامل الارتباط هذه تشير الي ترابط وعلاقة قوية جداً بين التركيز والامتصاصية ، وعند رسم هذه العلاقة بيانياً نلاحظ أن معظم النقاط تقع علي خط مستقيم ، كما في الشكل التالي :



معامل الترابط بين التركيز والامتصاصية

معادلة الميل - The Slope :

يفترض معامل الارتباط بين متغيرين أن هناك علاقة بين هذين المتغيرين ، ويعني هذا أن العلاقة الجبرية بين المتغيرين يمكن أن يعبر عنها بمعادلة خطية (معادلة خط مستقيم من الدرجة الأولى) فإذا كان هناك معامل ارتباط (R) بين المتغيرين Y, X فإن العلاقة الخطية بين هذين المتغيرين تكتب علي النحو التالي :

$$Y = a \times X + b$$

وتعتمد قيمة a علي معامل الارتباط بين المتغيرين X , Y معامل الارتباط بين المتغيرين بقيمة المتغير Y إذا ما عرفت قيمة X سابقاً ، بمعامل الارتباط R بين المتغيرين ، ويمكن حساب قيمة a من العلاقة :

$$a = \frac{\delta y}{\delta x} \times R$$

حيث δy الانحراف المعياري للمتغير Y ، δx الانحراف المعياري للمتغير X ، R معامل الارتباط بين المتغيرين Y, X وتعطي قيمة b من العلاقة :

$$B = \bar{y} - a \bar{X}$$

حيث \bar{y} ، \bar{X} هما الوسط الحسابي لقيم المتغير Y ، ولقيم المتغير X على الترتيب ، مع ملاحظة أن الخط المرسوم

$$y = ax + b \text{ يجب أن يمر بالنقطة } (\bar{X}, \bar{y})$$

مثال (9) :-

احسب الانحراف المعياري للمتغيرين (Y, X) ومعامل الارتباط وقيم b, a

للنتائج التالية :-

التركيز : ng/ml (X)	10	25	40	50	60	80	100
الامتصاصية (y)	0.78	0.63	0.48	0.42	0.33	0.19	0.11

الحل :-

نضع هذه القيم في الجدول التالي :

التركيز ng/ml (x)	الامتصاصية (y) A.U.	$X_i - \bar{X}$	$y_i - \bar{y}$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(y_i - \bar{y})(X_i - \bar{X})$
10.0	0.11	-42.1	-0.31	1772.4	0.0961	13.05
25.0	0.19	-27.1	-0.23	734.4	0.0529	6.23
40.0	0.33	-12.1	-0.09	146.4	0.0081	1.09
50.0	0.24	-2.1	0.00	4.4	0.000	0.00
60.0	0.48	7.9	0.06	62.4	0.0036	0.47
80.0	0.63	27.9	0.21	778.4	0.0441	5.86
100.0	0.78	47.9	0.36	2294.4	0.1296	17.24
المجموع 365	2.94	0.0	0.0	5792.8	0.3344	43.94

الوسط الحسابي للتركيز $(\bar{X}) = 52.1$ نانوجراماً / انثراً
الوسط الحسابي للامتصاصية $(\bar{y}) = 0.42$ وحدة امتصاص

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{5792.8}{6}}$$

$$= 31.07$$

$$\delta_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{0.3344}{6}}$$

$$= 0.236$$

معامل الارتباط R :

$$R = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

$$R = \frac{43.94}{\sqrt{5792.8 \times 0.3344}} = \frac{43.94}{44.01}$$

$$R = 0.9984$$

$$a = \frac{\delta_y}{\delta_x} \times R = \frac{0.236}{31.07} \times 0.9984$$

$$\therefore a = 0.0076$$

$$\begin{aligned} b &= \bar{y} - a \bar{X} \\ &= 0.42 - 0.0076 \times 52.1 \\ &= 0.42 - 0.396 = 0.024 \end{aligned}$$

إذا أصبح معامل الخط المستقيم على النحو التالي :

$$y = a \times + b$$

$$y = 0.0076 \times + 0.024$$

" الأسئلة "

- 1- اذكر الأخطاء الناتجة عن طريق طبيعة طريقة التحليل .
- 2- اذكر الأخطاء الناتجة عن التشغيل .
- 3- اذكر الأخطاء الشخصية في عملية التحليل .
- 4- اكتب مذكرات مختصرة عن :
 - أ - الوسط الحسابي .
 - ب - الوسيط الحسابي .
 - ج - المنوال .
 - د - مقاييس التشتت .
 - هـ - المدي .
 - و - الانحراف المعياري .
 - ز - الانحراف المعياري .
- 5- اشرح عملية التوزيع الطيفي .
- 6- أذكر الشرح إختيار Q .
- 7- وضع كل مما يأتي :
 - أ - الارتباط .
 - ب - معادلة الميل .

الباب الثالث

الذوبانية وحاصل الإذابة

الباب الثالث

الإذابة وحاصل الإذابة

Solubility and Solubility Product

تعتبر الإذابة من الأمور المهمة في التحليل الوزني حيث أنها مقياس للطبيعة الكمية لعملية الترسيب ويمكن أن تعني الزيادة في الإذابة بين كون الطريقة تصنف كمية أو غير كمية . وتعرف الإذابة بأنها كمية المذاب القابلة للذوبان في حجم معين من المذيب بدرجة حرارة معينة علماً أن جميع المواد لها إذابة معينة وتعتمد الإذابة بشكل عام على نوع المذيب ونوع المذاب .

ذوبان الأملاح الأيونية Solubility of ionic salts

تظهر المركبات الأيونية بشكل عام أكبر إذابة في المذيبات القطبية مثل الماء وتحدث عملية الإذابة لأن جزيئات المذيب القطبي تتجذب بدرجة كافية إلى الأيونات وتسحبها بعيداً عن مواضعها في شبكة البلورة وإثناء هذه العملية تصبح الأيونات متداوية Solavated ، وبالرغم من أن الأيون الموجب والأيون السالب ممثلان بشكل أيونات ذائبة إلا أن التجاذب بين جزئي الماء وأيون المعدن ضعيف ، ولما كانت جزيئات الماء والأيونات في المحلول في حركة سريعة مستمرة فإن عدد جزيئات الماء حول أيون المعدن يميل إلى التغيير ويشار إلى العدد المتوسط بعدد التميؤ hydration number وفي البلورات يكون عدد جزيئات الماء ثابتاً .

ذوبان المركبات التساهمية Solubility of Covalent Compounds

يعتمد ذوبان المركبات التساهمية على طبيعة التركيب الجزيئي للمركبات فبعض المركبات أيونية الصفة بينما يكون البعض الآخر تساهمي الصفة تماماً . ويمكن تقسيم القوي التي تمسك الجزيئات بعضها ببعض إلى قوي لندن (قوي التجاذب القطبية

المستحثة) **induced dipole attractions** وقوي التجاذب ثنائية القطبية **Dipole - dipole forces** وقوي التجاذب بين الأيونات والجزيئات ثنائية القطبية **Ion dipole forces** والرابطة الهيدروجينية وأن لمن المهم جداً النظر الي إذابة العامل المرسب في التحليل الوزني وخصوصاً عند استعمال عوامل مرسبة عضوية . فإذا كان العامل المرسب محدود الإذابة فإن الراسب تصحبه شوائب عند زيادة العامل المرسب وتحتوي العديد من العوامل المرسبة العضوية علي مجموعات وظيفة قاعدية أو حامضية بحيث تزداد إذابة هذه المركبات في الماء وفي مذيبات قطبية أخرى وغالباً ما تزداد إذابة عامل مرسب مفيد تحليلاً بإدخال مجموعة حامض السلفونيك **sulphonic acid group** في الجزيء . وهكذا وبإدراك العوامل التي تؤثر علي الإذابة يمكن اختيار مذيب أو خليط مذيب مناسب أو يمكن تطوير العامل المرسب تركيبياً لزيادة الإذابة .

حاصل الإذابة : **The solubility product**

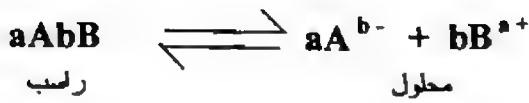
عند مزج محلول كلوريد الصوديوم مع محلول نترات الفضة (تركيز كل منهما علي سبيل المثال **0.1 M**) يظهر راسب كلوريد الفضة مباشرة ويكون هذا الراسب في حالة اتزان مع أيونات الكلوريد والفضة في المحلول . يسمي هذا المحلول بأنه مشبع براسب كلوريد الفضة لهذا فإن



من الحقائق التجريبية انه في مثل هذا المحلول المشبع يكون حاصل ضرب تركيز أيونات الكلوريد ثابتاً عند ثبوت درجة الحرارة ويطلق علي هذه القيمة الثابتة بأنها حاصل الإذابة لكلوريد الفضة . K_{sp}

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

وبصورة عامة ، فإن الملح شحيح الذوبان A_xB_y الذي يتأين حسب المعادلة



فإن حاصل الإذابة عند ثبوت درجة الحرارة هي :

$$K_{sp} \text{ } aAbB = [A^{b-}]^a \times [B^{a+}]^b$$

لهذا فإن حاصل الإذابة لمُحْضٍ شحيح يعرف بأنه حاصل ضرب التركيزات المولارية للأيونات الموجودة في المحلول مرفوعاً لأس عدد الأيونات المتضمنة في معادلة الاتزان الكيميائي للمحلول المشبع .

يتضح من معادلة حاصل الإذابة بأن تركيز الأيونات في المحلول يمكن أن يتغير لكن حاصل ضرب تركيز هذه الأيونات يجب أن يبقى ثابتاً ما دام راسب الملح موجوداً وأن درجة الحرارة ثابتة .

تطبيقات حاصل الإذابة على عملية الترسيب :

1- الترسيب :

يفيد حاصل الإذابة في تفاعلات الترسيب . فعندما تزيد قيمة حاصل ضرب الأسس المخصصة لتركيزات أي نوعين من الأيونات في المحلول عن قيمة حاصل الإذابة المناظر يترسب الأيون الموجب والأيون السالب نتيجة لأتحداهما حتى يصبح حاصل ضرب تركيز هذين النوعين من الأيونات المتبقية في المحلول (مرفوعاً إلى الأس المناسب له) مساوياً لقيمة حاصل الإذابة .

فمثلاً :

عندما يضاف بعض من فلوريد الصوديوم NaF إلى محلول مشبع من فلوريد الكالسيوم CaF_2 فإن $[F^-]$ تزيد كثيراً وبذلك يزداد قيمة حاصل ضرب درجة تركيز الأيونات زيادة مؤقتة عن قيمة حاصل الإذابة . وللمحافظة على حالة الاتزان يتحد بعض من Ca^{2+} مع كمية مكافئة من F^- ليتكون CaF_2 الصلب إلى أن يصبح حاصل ضرب تركيزات الأيونات المتبقية في المحلول $[Ca^{2+}] \times [F^-]^2$ مساوياً مرة أخرى

لحاصل الإذابة ويجب أن نلاحظ في هذه الحالة أن القيمة النهائية لتركيز أيون الفلوريد $[F^-]$ أكبر بكثير من ضعف قيمة $[Ca^{2+}]$ لأن فلوريد الصوديوم يساهم بكمية كبيرة من قيمة $[F^-]$ الكلية .

2- ذوبان الرواسب :

حينما يكون حاصل ضرب تركيز أي أيونين (مرفوعاً إلى الأس المناسب) في محلول أقل من حاصل الإذابة المناظر ، فإن المحلول لا يكون مشبعاً وإذا أضيفت بعض من الأملاح الصلبة المناظرة إلى المحلول فإن كمية أكبر من الملح تذوب . فمثلاً إذا أضيف حامض الهيدروكلوريك (مصدر الحصول على H^+) إلى محلول من هيدروكسيد المغنسيوم فإن أيون الهيدروجين H^+ يتفاعل تقريباً مع كل أيونات OH^- لتكوين الماء حيث يقل بذلك تركيز أيونات الهيدروكسيل في المحلول . ويؤدي هذا إلى ذوبان كمية أكبر من $Mg(OH)_2$ بحيث يصبح حاصل ضرب التركيزات مساوياً مرة أخرى لإذابة $Mg(OH)_2$.

3- منع عملية الترسيب :

لمنع عملية ترسيب ملح شحيح الذوبان فإنه يلزم إضافة قليل من مادة تساعد على خفض تركيز أحد الأيونات بحيث لا يمكن الوصول إلى قيمة حاصل الإذابة للملح شحيح الذوبان . فمثلاً لا تؤدي إضافة H_2S إلى ترسيب FeS من محلول حامض قوي (HCl) يحتوي على أيونات Fe^{2+} وذلك لأن كمية H^+ الكبيرة والنتيجة من حامض الهيدروكلوريك تمنع تأين H_2S (نتيجة تأثير الأيون المشترك) وبذلك تقلل من $[S^{2-}]$ إلى درجة لا تسمح بالوصول إلى قيمة حاصل إذابة FeS .

مثال 10 :

احسب حاصل الإذابة لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (الوزن الجزيئي هو 332) إذا علمت أن ذوبانيتها هي 0.022 جم / لتر ؟

الحل :

$$7 \times 10^{-5} \text{ M} = \frac{1000 \times 0.022}{1000 \times 332} = \text{الإذابة مول / لتر}$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$= (2 \times 7 \times 10^{-5})^2 (7 \times 10^{-5}) = 1.4 \times 10^{-12}$$

مثال 11 :

تترسب الفضة في محلول بإضافة أيون الكلوريد في محلول حجمه 500 سم³.
ما هو تركيز أيون الكلوريد إذا لم يبق أكثر من 0.1 ملجم من الفضة غير مترسب

الحل :

$$1.9 \times 10^{-6} \text{ M} = \frac{\frac{1000}{500} \times 0.1}{107.9} = \text{تركيز الفضة (المولارية)}$$

$$[Ag^+] [Cl^-] = K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$[1.9 \times 10^{-6}] [Cl^-] = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = 5.3 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

مثال 12 :

احسب كمية الإذابة بالجم / لتر لهيدروكسيد الرصاص $Pb(OH)_2$ إذا علمت أن
حاصل الإذابة لـ $Pb(OH)_2$ هي 2.5×10^{-16}

الحل :



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = 2.5 \times 10^{-16}$$

اعتماداً علي التفاعلات أعلاه نفرض أن الإذابة S

$$[\text{Pb}^{2+}] = S, [\text{OH}^{-}] = 2S$$

$$[S] [2S]^2 = 2.5 \times 10^{-16}$$

$$4S^3 = 2.5 \times 10^{-16}$$

$$\therefore S = 3.97 \times 10^{-6} \text{ M}$$

ويمكن حساب كمية الذوبان بالجـم / لتر بضرب كمية الذوبان مول / لتر \times الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الرصاص والذي يساوي 241.2

$$3.97 \times 10^{-6} \times 241.2 = 9.6 \times 10^{-4} \text{ gm / L}$$

مثال 13 :

احسب تركيز أيون الأمونيوم NH_4^{+} الناتج عن NH_4Cl اللازم لمنع $\text{Mg}(\text{OH})_2$ من الترسيب في لتر من محلول يحتوي علي 0.01 مول من الأمونيا و 0.001 مول من Mg^{+2} مع العلم أن ثابت التآين للأمونيا 1.8×10^{-5} وحاصل إذابة $\text{Mg}(\text{OH})_2$ يساوي 1.12×10^{-11} .

الحل :

أ - لإيجاد أكبر قيمة من $[\text{OH}^{-}]$ التي يمنع وجودها في محلول ترسيب $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] [OH^{-}]^2 = 1.12 \times 10^{-11}$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-11}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-11}}{0.001}}$$

$$= 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

لا يترسب $Mg(OH)_2$ إذا لم تزد قيمة تركيز $[OH^{-}]$ عن 1.1×10^{-4} مول / لتر .

ب - لإيجاد قيمة $[NH_4^{+}]$ الناتجة عن $[NH_4Cl]$ واللازمة لمنع تآين NH_3 بحيث لا تزيد قيمة تركيز $[OH^{-}]$ عن 1.1×10^{-4} مول / لتر .

$$\frac{[NH_4^{+}][OH^{-}]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[NH_4^{+}][1.1 \times 10^{-4}]}{[0.01]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[NH_4^{+}] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M} .$$

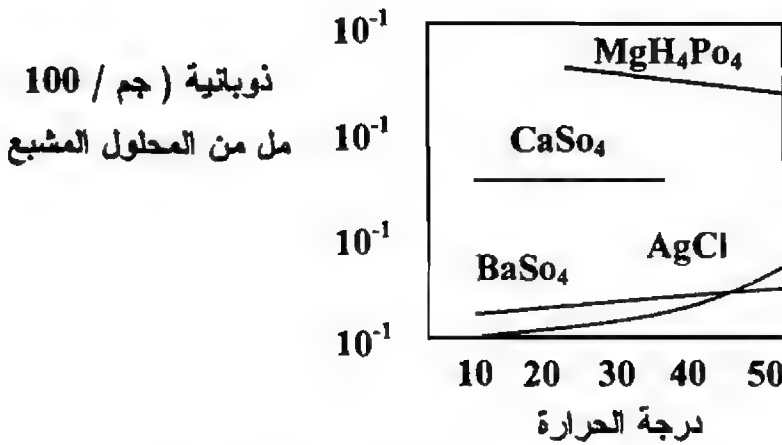
العوامل التي تؤثر على حاصل الإذابة :-

هناك عوامل متعددة تؤثر على قابلية إذابة الرواسب يمكن توضيحها بما يأتي :

1- درجة الحرارة :

يؤدي الارتفاع في درجة الحرارة في أغلب الأحيان إلى زيادة إذابة الأملاح اللاعضوية وحاصل الإذابة . فمثلاً يذوب $PbCl_2$ ($K_{sp} = 1.6 \times 10^{-5}$) جزئياً عند

درجة حرارة الغرفة ، ولكنه يذوب بسهولة عند درجة حرارة مرتفعة ، ويبين الشكل تأثير درجة الحرارة على إذابة العديد من الأملاح اللاعضوية ذات الأهمية التحليلية ويمكن التنبؤ باتجاه تغيير الإذابة مع درجة الحرارة ، بتطبيق مبدأ شاتليه حيث أن زيادة درجة الحرارة هي جهد ، فإن الاتزان بين الراسب وأيوناته في المحلول يختل تبعاً لذلك إذا كانت حرارة المحلول ماصة (حيث تزداد الإذابة) أو طاردة (تنقص الإذابة) :



تغير نوبانية العديد من الرواسب ذات الأهمية التحليلية مع درجة الحرارة

2- طبيعة الراسب :

من المعروف أن بعض المواد أكثر نوباناً في الماء من غيرها ويعود السبب في هذا الاختلاف إلى التباين في الطاقة البلورية لكل منهما والطاقة المتضمنة في التفاعل بين المذيب وأيونات المذاب أثناء انحلال البلورات فكلما كانت محصلة الجذب بين جزيئات المذيب وأيونات المذاب أكبر من محصلة الجذب بين أيونات الملح ذاتها داخل البلورة كلما كان الملح أكثر نوباناً .

3- حجم دقائق الراسب :

تزداد الإذابة وحاصل الإذابة للراسب كلما قل نصف قطر الدقائق أو الأنوية البلورية ويمكن تمثيل العلاقة بين قابلية إذابة الدقائق الصغيرة وأنصاف أقطارها باستخدام معادلة طومسن (Thomson equation)

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2}{RT} \cdot \frac{\sigma v}{r}$$

حيث أن S , S_r يمثلان قابلية الذوبان للأنوية البلورية ذات أنصاف أقطار r والبلورة الميكروسكوبية علي التوالي ، $\frac{M}{d} = v$ حيث تمثل v الحجم المولي ، M هو الوزن الجزيئي ، d = الكثافة ، σ = الشد السطحي للصلب ، R = ثابت الغاز ، T درجة الحرارة المطلقة .

ويمكن كتابة الجانب الأيسر من المعادلة أعلاه بالشكل :

$$\ln \frac{S_r}{S} = \ln \frac{S + S_r - S}{S} = \ln \left[1 + \frac{S_r - S}{S} \right]$$

$$\approx \frac{S_r - S}{S}$$

$$\therefore \frac{S_r - S}{S} = \frac{2 \sigma v}{RT r}$$

حيث $\frac{S_r - S}{S}$ تمثل الزيادة النسبية في قابلية إذابة الدقائق ذات أنصاف أقطار r .

يتبين من العلاقة الأخيرة انه لراسب ما وعندما تكون σv ثابتة فإنه كلما قل نصف قطر الدقائق زادت الزيادة النسبية في قابلية الإذابة . إضافة الي هذا فإن الزيادة النسبية في قابلية الذوبان تتأثر أيضاً بالشد السطحي للصلب فكلما كان الشد السطحي كبيراً كانت الزيادة النسبية في قابلية الإذابة كبيرة وسيؤدي ذلك الي نمو الدقائق الكبيرة علي

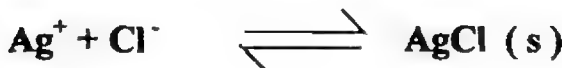
حساب الدقائق الصغيرة وينتج راسب بلوري ذو أشكال هندسية منتظمة والعكس صحيح .

4- تأثير المذيب :

تتأثر إذابة المركبات الأيونية في المذيبات بعاملين هما قطبية المذيب وثابت العزل الكهربائي (**Dielectric Constant**) فكلما كان المذيب أكثر قطبية ازداد الجذب بينه وبين أيونات الملح وارتفعت الإذابة ولهذا فإن الماء هو مذيب جيد لكثير من الأملاح الأيونية لأن له قطبية عالية وثابت عزل كهربائي عالٍ ولكنه مذيب ضعيف للمركبات اللاقطبية في حين أن المذيبات اللاقطبية مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون تكون وسطاً جيداً لذوبان المواد اللاقطبية . وتقل قابلية ذوبان المركبات اللاعضوية عادة في الماء بإضافة المذيبات العضوية مثل الكحول والأسيتون ويمكن الاستفادة من هذه الظاهرة لفصل مادتين ذائبتين في الماء عن بعضهما . فمثلاً يمكن فصل مزيج جاف من نترات الكالسيوم ونترات السترنيتيوم وذلك بمعامليتهما مع مزيج من الكحول والأثير حيث تذوب نترات الكالسيوم تاركة نترات السترنيتيوم كذلك يمكن فصل البوتاسيوم عن الصوديوم عن طريق ترسيب البوتاسيوم على شكل K_2PtCl_5 من مزيج مكون من الماء والكحول .

5- تأثير الأيون المشترك :

تكون إذابة الراسب بصورة عامة في الماء أكثر من ذوبانيته في محلول يحتوي على أحد أيونات الراسب فمثلاً في محلول كلوريد الفضة في الماء فإن حاصل ضرب تركيزات أيونات الفضة والكلوريد لا يمكن أن تزداد عن قيمة ثابتة حاصل الإذابة 1×10^{-10} . ويكون تركيز كل أيون في الماء هو $1 \times 10^{-5} M$. لكن عند إضافة كمية كافية من نترات الفضة وذلك لجعل تركيز أيونات الفضة $1 \times 10^{-4} M$ فإن تركيز أيونات الكلوريد يجب أن يقل إلى قيمة $1 \times 10^{-6} M$ وأن التفاعل :



يرغم علي التوجه الي اليمين من قبل الزيادة من أيونات الفضة مما يسبب ترسيب زيادة من الملح وخفض كمية الكلوريد الباقية في المحلول ويمكن الاستفادة من تأثير الأيون المشترك من أجل الحصول علي ترسيب كامل في التحليل الوزني .

مثال 14 :

احسب الإذابة المولارية لفلوريد الكالسيوم (حاصل الإذابة 4×10^{-11})
أ - في الماء .

ب - في محلول كلوريد الكالسيوم تركيزه 0.01 M

ج - في محلول فلوريد الصوديوم تركيزه 0.01 M

الحل :

أ - في الماء .



نفرض أن كمية الإذابة المولارية لفلوريد الكالسيوم = S

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = [\text{S}] [2\text{S}]^2 = 4\text{S}^3$$

$$\text{S} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ب - في محلول CaCl_2 تركيزه 0.01 M

إن CaCl_2 يتأين كلياً في المحلول المائي ويعطي 0.01 مول / لتر من Ca^{2+}

(أيون مشترك) ولذا يصبح تركيز Ca^{+2} في المحلول :

$$[\text{Ca}^{2+}] = S + 0.01$$

وبتطبيق معادلة ثابت حاصل الإذابة

$$K_{sp} = (S + 0.01) (2S)^2$$

وبما أن 0.01 اكبر بكثير من S

$$\therefore S + 0.01 \approx 0.01$$

$$4 \times 10^{-11} = (0.01) (4S^2)$$

$$S = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ج - في محلول فلوريد الصوديوم تركيز 0.01 M

إن NaF يتأين كلياً في المحلول المائي ويعطي 0.01 مول / لتر من F^- (أيون مشترك) ولذا يصبح تركيز F^- في المحلول :

$$[\text{F}^-] = 0.01 + 2S$$

وبتطبيق معادلة ثابت حاصل الإذابة

$$4 \times 10^{-11} = [S] [0.01 + 2S]^2$$

وبما أن 0.01 اكبر بكثير من 2S

$$\therefore 2S + 0.01 \approx 0.01$$

عندئذ يمكن حساب S بالشكل التالي

$$4 \times 10^{-11} = [S] [0.01]^2$$

$$S = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

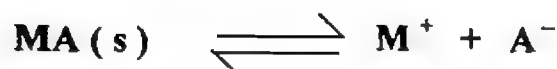
6- تأثير الأس الهيدروجيني على الذوبان :

يعتمد ذوبان أملاح الأحماض الضعيفة على الأس الهيدروجيني للمحلول ومن بين الأمثلة المهمة لهذه الأملاح في الكيمياء التحليلية هي الأوكزالات والكبريتيدات والهيدروكسيدات والكاربونات والفوسفات حيث يتحد أيون الهيدرونيوم مع أيون الملح

السالب ليكون حامضاً ضعيفاً وتزداد إذابة الملح ، مثال علي ذلك هو راسب فلوريد الكالسيوم الذي يحتوي علي أيون الفلوريد السالب والذي يميل الي الإتحاد مع أيون الهيدرونيوم لإعطاء فلوريد الهيدروجين وتزداد إذابة فلوريد الكالسيوم مع الزيادة في الحامضية



وفي حالة المحاليل المعتدلة الحامضية فإن تركيز أيون الهيدروجين سوف لا يتغير بصورة واضحة عندما يبدأ الملح بالذوبان نفترض أولاً الحالة البسيطة ، ملح MA لحامض ضعيف HA حيث يمكن أن يمثل الاتزان كما يلي :



نفرض أن C_a هو التركيز الكلي لجميع الجسيمات التي لها علاقة مع الحامض HA

$$C_a = [\text{A}^{-}] + [\text{HA}]$$

وحيث أن :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}] [\text{A}^{-}]}{[\text{HA}]} \therefore [\text{HA}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}] [\text{A}^{-}]}{K_a}$$

$$C_a = [\text{A}^{-}] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}] [\text{A}^{-}]}{K_a}$$

$$C_a = [\text{A}^{-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}] [\text{A}^{-}]}{K_a} \right) = [\text{A}^{-}]$$

$$\left(\frac{K_a + [H_3O^+]}{K_a} \right)$$

$$\frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} = \alpha_1$$

$$[A^-] = \alpha_1 C_a$$

يمكن تعويض القيمة الأخيرة في معادلة حاصل الإذابة K_{sp} لتعطي

$$K_{sp} = [M^+] [A^-] = [M^+] \alpha_1 C_a$$

$$K_{eff} = [M^+] C_a$$

حيث أن K_{eff} تمثل ثابت حاصل الإذابة المؤثر

(effective solubility product constant) وتتغير قيمة K_{eff} مع الأس

الهيدروجيني وذلك لأن pH تعتمد علي α_1 .

وبالنسبة لملاح MA_2 فإن العلاقة تكون :

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1^2} = [M^+] Ca^2$$

ولحامض ثنائي البروتون (diprotic acid) $A^{2-} H_2A$ فإن التركيز يمكن أن

يعطي بـ $Ca \alpha_2$ حيث أن

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1} = [M^+] Ca$$

مثال 15 :

احسب الإذابة المولارية لـ CaF_2 في محلول حامض الهيدروكلوريك ذو دالة هيدروجينية تساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لفلوريد الكالسيوم هي 4×10^{-11} وأن K_a لحامض فلوريد الهيدروجين HF هو 6×10^{-4}

الحل :

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{6 \times 10^{-4}}{6 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-3}} = 0.38$$

$$\alpha_1^2 = 0.14$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1^2} = \frac{4 \times 10^{-11}}{0.14} = 2.9 \times 10^{-10}$$

نفرض أن S هي الإذابة المولارية لـ CaF_2

$$[Ca^{2+}] = S$$

$$CF = [HF] + [F^-] = 2S$$

$$K_{eff} = [M^{2+}] C^2 F$$

$$2.9 \times 10^{-10} = [S] [2S]^2 = 4S^3$$

$$S = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mole lL}$$

مثال 16 :

احسب إذابة CaC_2O_4 في محلول HCl ذي أس هيدروجيني يساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لأوكزالات الكالسيوم هي 2×10^{-9} وأن

$$K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$$

الحل :

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}} \\ &= \frac{6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5}}{6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5} + 6.5 \times 10^{-2} \times 10^{-2} \times 10^{-3} + (10^{-3})^2} \\ &= 0.057 \end{aligned}$$

وحيث أن :

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2} = \frac{2 \times 10^{-9}}{0.057} = 3.5 \times 10^{-8}$$

نفرض أن :

$$K_{eff} = [M^{2+}] C_{C_2O_4}$$

$$3.5 \times 10^{-8} = [S][S] = S^2$$

$$S = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mole l L}$$

يعتمد فصل كبريتيدات المعادن على السيطرة على الأس الهيدروجيني للمحلول حيث أن المعادن التي تكون كبريتيدات ذات إذابة قليلة (المجموعة II) تترسب باستخدام H_2S

وبوجود 0.1 M من حامض الهيدروكلوريك . ترفع الأس الهيدروجيني لترسيب معادن المجموعة (III) . يعد كبريتيد الهيدروجين H_2S حامض ثنائي البروتون ويطبق الرمز α_2 أعلاه علي أي حالة وحيث أن ثوابت الحامض K_{a1} , K_{a2} قليلين $1 \times 10^{-7} = K_{a1}$ و $10^{-15} = K_{a2}$ فإن قيم K_{a1} , K_{a2} , K_{a1} في $[H_3O^+]$ في مقام المعادلة السابقة يمكن إهمالها بالمقارنة مع قيمة $[H_3O^+]^2$ ولهذا فإن قيمة α_2 تساوي

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2}$$

إضافة الي هذا فإنه في المحاليل الحامضية القوية فإن التركيز التحليلي لكبريتيد الهيدروجين يساوي تقريباً .

$$C_s = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \approx [H_2S]$$

حيث أن تركيز أيون الكبريتيد C_2 α_2 يصبح

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S] K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2}$$

وحيث أن المحلول المشبع بكبريتيد الهيدروجين تركيزه يقارب من 0.1 M لهذا فإن

$$[S^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

وتبين المعادلة الأخيرة أن تركيز أيون الكبريتيد يتغير مع تركيز أيون الهيدروجين .

مثال 17 :

شبع محلول 100 سم³ ذو تركيز 0.1 M من كل من Cu^{2+} و Mn^{2+} و
0.20 M من $[\text{H}_3\text{O}^+]$

أولاً : اثبت أي من كبريتيد المعدن يترسب أولاً مع العلم أن K_{sp} لـ CuS هي
 4×10^{-16} ولـ MnS هي 1×10^{-16}

ثانياً : ما تركيز أيون الهيدروجين الذي عنده يبدأ راسب كبريتيد المنجنيز بالترسيب .
تركيز أيون الكبريتيد اللازم حتي يكون $K_{sp} = [\text{Mn}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$

الحل :

أولاً : يمكن إيجاد تركيز أيون الكبريتيد كما يلي :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{1 \times 10^{-23}}{(0.2)^2} = 2.5 \times 10^{-22}$$

أن قيمة K_{sp} لكبريتيد النحاس تزداد بشدة ولا تزداد K_{sp} لكبريتيد المنجنيز .

$$(0.1) (2.5 \times 10^{-22}) = 2.5 \times 10^{-23} \gg 4 \times 10^{-38}$$

$$= 2.5 \times 10^{-23} \ll 1 \times 10^{-16}$$

لهذا فإن CuS يترسب ولا يترسب MnS

ثانياً : لكبريتيد المنجنيز

$$[0.1] [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-16}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-15}$$

وحيث أن

$$[S^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[1 \times 10^{-15}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-4} M.$$

مثال 18 :

احسب الأس الهيدروجيني الذي تبدأ الهيدروكسيدات الآتية بالترسيب في محلول يحتوي على $0.1 M$ من كل مكن الأيون الموجب مع العلم أن K_{sp} لهيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ هو 1×10^{-36} ولهيدروكسيد المغنسيوم $Mg(OH)_2$ هو 1×10^{-11}

الحل :

لهيدروكسيد الحديد :

$$[Fe^{3+}] [OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[0.1] [OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[OH^-]^3 = 1 \times 10^{-35}$$

$$3 pOH = 35 \quad ; \quad pOH = 11.7 \quad \therefore pH = 2.3$$

لهيدروكسيد المغنسيوم :

$$[Mg^{2+}] [OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[0.1] [OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-]^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$2 pOH = 10 \quad ; \quad pOH = 5 \quad \therefore pH = 9$$

7- تأثير التحلل المائي :

الأيون السالب للملح MA يتحلل مائياً كلياً كما يلي :



يكون هذا تقريباً جيداً إذا كان HA هو حامض ضعيف جداً وأن MA لا تذوب بصورة جيدة (هذا يعني أن كلا من K_a و K_{sp} قليلة) . يلاحظ انه كلما كان تركيز A^{-} قليلاً ، كان التحلل المائي أكثر اكتمالاً . ويمكن وضع افتراضين يعتمدان علي قيمة K_{sp} :

أ- إذا كانت الإذابة قليلة جداً فإنه لا يتغير الأس الهيدروجيني بصورة ملحوظة نتيجة التحلل المائي .

ب- إذا كانت الإذابة كبيرة بصورة كافية فإن تركيز أيونات الهيدروكسيل الناتجة عن الماء يمكن إهمالها .

مثال 19 :

احسب الإذابة المولارية في الماء (أ) CuS له $K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$ و (ب) MnS له $K_{sp} = 1 \times 10^{-16}$ بافتراض تفاعل التحلل المائي التالي :



الحل :

أ- وحيث أن الإذابة للـ CuS قليلة جداً فإنه يمكن إهمال OH^{-} الناتجة عن التحلل المائي وبأخذ $[OH^{-}] = 1 \times 10^{-7}$ فإنه

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^{+}]^2 + [H_3O^{+}]K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-22}}{(1 \times 10^{-7})^2 + (1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-7}) + 1 \times 10^{-22}}$$

$$= 5 \times 10^{-9}$$

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2} = \frac{4 \times 10^{-38}}{5 \times 10^{-9}} = 8 \times 10^{-30}$$

نفرض أن S = الإذابة مول / لتر

$$[\text{Cu}^{2+}] = S, \text{Cs} = S$$

وحيث أن :

$$K_{\text{eff}} = [\text{M}^{2+}] \text{Cs}$$

$$S^2 = 8 \times 10^{-30}$$

$$S = 3 \times 10^{-15}$$

ب - وحيث أن التحلل المائي كاملاً فإنه يمكن كتابة التفاعل كما يلي



يمكن كتابة ثابت الاتزان

$$K = \frac{K_{sp} \cdot K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-16} \times 1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-15}} = 1 \times 10^{-15}$$

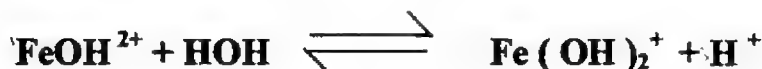
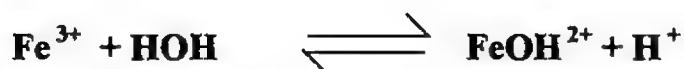
نفرض أن S = الإذابة مول / لتر لهذا فإن

$$[\text{Mn}^{2+}] = S, [\text{HS}] = S, [\text{OH}^-] = S$$

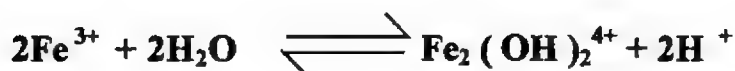
$$1 \times 10^{-15} = S^3$$

$$S = 1 \times 10^{-5}$$

ويمكن أن يعاني الأيون الموجب للملح تحلاً مائياً كما هو الحال في الأيونات السالبة وهذا يسبب زيادة في الإذابة أيضاً ويمكن تمثيل التحلل المائي النموذجي للحديد (III) كما يلي : -

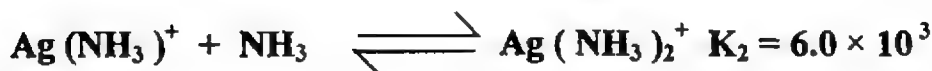
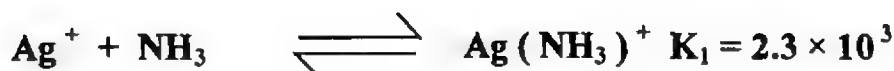


لقد وجد أن كثيراً من المعادن تكون جسيمات أيونية تحتوي علي أكثر من ذرة معدن كما في المثال التالي :



8- تأثيرات المعقدات :

تعتمد إذابة الأملاح الشحيحة الذوبان أيضاً علي تركيز المواد التي تكون معقدات مع الأيونات الموجبة للملح ، وبعد تأثير التحلل المائي الذي شرح سابقاً أحد الأمثلة التي فيها كاشف المعقدات هو أيون الهيدروكسيل وتعتبر كواشف المعقدات عادة جزيئات متعادلة وأيونات سالبة وتكون مشتركة أو غريبة عن الراسب . إن أحد الأمثلة الشائعة والجيدة في الكيمياء التحليلية هو تأثير الأمونيا علي إذابة هاليدات الفضة وخاصة كلوريد الفضة . يذوب كلوريد الفضة في الأمونيا ويمكن استخدام هذه الحقيقة في فصل الفضة عن الزئبق في المجموعة الأولى في التحليل الوصفي وتكون الفضة معقدتين مع الأمونيا :



نفرض أن B_2 هو جزء الفضة بشكله الحر غير المعقد (uncomplexed) لهذا فإن:

$$B_2 = \frac{1}{1 + K_1(NH_3) + K_1 K_2 (NH_3)^2} = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}}$$

حيث أن C_{Ag} هو التركيز التحليلي للفضة وحيث أن :

$$K_{sp} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$K_{sp} = B_2 C_{Ag}^+ [Cl^-]$$

$$\frac{K_{sp}}{B_2} = K_{eff} = C_{Ag}^+ [Cl^-]$$

مثال 20 :

احسب الإذابة المولارية للـ $AgCl$ في 0.01 M من الأمونيا (يمثل هذا التركيز النهائي لجزيئات الأمونيا الحرة في المحلول) مع العلم أن له $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$ للـ $AgCl$ وثابت الإتزان $K_1 = 2.3 \times 10^3$ و $K_2 = 6.0 \times 10^3$.

الحل :

$$B_2 = \frac{1}{1 + 2.3 \times 10^3 (10^{-2}) + 1.4 \times 10^7 (10^{-2})^2} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$K_{eff} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{7.1 \times 10^{-4}} = 1.4 \times 10^{-7}$$

نفرض أن S = الإذابة المولارية

$$S = C_{Ag}^+ = [Cl^-]$$

$$K_{eff} = CAg^+ [Cl^-]$$

$$1.4 \times 10^{-7} = S^2$$

$$S = 3.7 \times 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}$$

تطبيقات المحاليل المنظمة في الفصل التحليلي

Application of Buffered solution in Analytical separations

تستخدم المحاليل المنظمة غالباً في التحليل النوعي والكمي حيث لها تأثير في فصل عناصر معينة . وإن أحد الحالات الشائعة هو تنظيم المحلول عادة بـ $NH_4OH + NH_4Cl$ أو $CH_3COONH_4 + CH_3COOH$ وتقرّب قيمة الأس الهيدروجيني الي قيمة بحيث أن حاصل إذابة هيدروكسيد العنصر (أو هيدروكسيدات مجموعة من العناصر) تزداد بصورة كبيرة بينما لا تزداد حاصلات إذابة الهيدروكسيدات الأخرى .

إن تركيب كثير من الهيدروكسيدات هو نوعاً ما متغير وربما علي الأكثر يطلق عليها أوكسيدات مائية (hydrous oxides) وأن حاصلات إذابتها غير معروفة بالضبط .

مثال 21 :

حاصل إذابة $Mg(OH)_2$ عند درجة حرارة معينة هي 3.4×10^{-11} و $Fe(OH)_3$ هي 1.1×10^{-36} . عند هذه الدرجة (أ) ما عدد جرامات Mg^{++} و Fe^{3+} تبقى ذائبة في 100 مل من 0.1 M من NH_4OH (ثابت التآين = 1.75×10^{-5}) و (ب) ما عدد جرامات Mg^{2+} و Fe^{3+} تبقى ذائبة في 100 مل من 0.1 M من NH_4OH تحتوي علي كمية كافية من NH_4Cl الذائب لجعل تركيز أيون الأمونيوم 2.0 M ؟

الحل :



$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

نفرض أن تركيز NH_4^+ = تركيز OH^- = X

تركيز NH_4OH غير المتفكك = $1.10 - X$

$$\frac{(X)(X)}{0.10 - X} = 1.75 \times 10^{-5}$$

(حيث أن X قليلة جداً بالمقارنة مع 0.10)

$$\frac{(X)(X)}{0.10} \approx 1.75 \times 10^{-5}$$

$$X = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mole / L}$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}][1.3 \times 10^{-3}]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mole / L}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{10} \times 24.3$$

$$= 4.9 \times 10^{-5} \text{ g / 100 ml}$$

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[Fe^{3+}][1.3 \times 10^{-3}]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{1.1 \times 10^{-36}}{(1.3 \times 10^{-3})^3} \times \frac{1}{10} \times 55.8$$

$$= 2.8 \times 10^{-27} \text{ g / 100 ml}$$

(ب)

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(2.0)(X)}{1.10} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$X = 8.8 \times 10^{-7}$$

$$[Mg^{2+}] [8.8 \times 10^{-7}]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{3.4 \times 10^{-11}}{(8.8 \times 10^{-7})^2} \times \frac{1}{10} \times 24.3$$

$$= 106 \text{ g / 100 ml}$$

$$[Fe^{3+}] [8.8 \times 10^{-7}]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{1.1 \times 10^{-36}}{(8.8 \times 10^{-7})^2} \times \frac{1}{10} \times 55.8$$

$$= 9.0 \times 10^{-16} \text{ g / 100 ml}$$

التحكم في الحمضية عند الترسيب بكبريتيد الهيدروجين

Control of Acidity at Hydrogen sulfide precipitations .

يعتبر أكثر عامل مهم يؤثر علي الفصل هو تركيز أيون الكبريتيد والذي يمكن السيطرة عليه عن طريق عن طريق تنظيم تركيز أيون الهيدروجين . حيث يمكن السيطرة علي تركيز أيون الكبريتيد الي درجة أن حاصلات إذابة كبريتيدات معينة تزداد بكثرة بينما حاصل إذابات كبريتيدات أخرى لا تزداد ويكون التأثير الكمي للحامض هو علي تأين كبريتيد الهيدروجين ولقد شرحنا سابقاً حسابات تركيز أيون الكبريتيد والتي سوف تراجعها الآن .

مثال 22 :

كم عدد جرامات Zn^{++} وعدد جرامات Cd^{++} التي يمكن أن يبقوا ذائباً في 200 مل من محلول $HCl + H_2S$ علماً بأن تركيز الكبريتيد هو 1.5×10^{-23} وأن حاصل إذابة $ZnS = 1.2 \times 10^{-23}$ وأن حاصل إذابة $CdS = 3.6 \times 10^{-29}$.

الحل :

$$[S^{--}] = 1.5 \times 10^{-23}$$

$$[Zn^{++}] [S^{--}] = 1.2 \times 10^{-23}$$

$$[Zn^{++}] = \frac{1.2 \times 10^{-23}}{1.5 \times 10^{-23}} = 0.80 \text{ mole / L}$$

$$= 0.80 \times 65 \times \frac{1}{5} = 10 \text{ g / 200 ml}$$

$$[Cd^{++}] [S^{--}] = 3.6 \times 10^{-29}$$

$$[Cd^{++}] = \frac{3.6 \times 10^{-29}}{1.5 \times 10^{-23}} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ mole / L}$$

$$= 2.4 \times 10^{-6} \times 122 \times \frac{1}{5} = 5.4 \times 10^{-5} \text{ g / 200 ml}$$

الفصل باستخدام تكوين الأيون المعقد

Separation by Mean of complex-ion formation

يتأثر فصل أيونات معينة في الكيمياء التحليلية عن طريق استخدام الاتزان الموجود بين الأيون والمعقد ومركباته وفيما يلي الطريقتين اللتين يمكن استخدامهما :

1- عندما يضاف محلول الأمونيا المحتوي علي نترات الفضة والمسيطر علي الزيادة من الأمونيا فيه سيطرة دقيقة الي خليط من الكلوريد واليوديد ، يترسب فقط يوديد الفضة ، حيث أن معظم الفضة في المحلول هي علي شكل معقد الأمونيا . $Ag(NH_3)_2^+$ ، وأن تركيز الفضة قليل جداً يزيد حاصل إذابة $AgCl$ لكنه كبير بصورة كافية ليزيد حاصل إذابة AgI غير الذائبة .

2- عندما يضاف سيانيد البوتاسيوم الي محلول الأمونيا المحتوي علي أملاح النحاس والكادميوم يتكون الأيونين $Cu(CN)_3^+$, $Cd(CN)_4^+$ وعندما يمرر كبريتيد الهيدروجين في المحلول يترسب فقط كبريتيد الكادميوم وذلك لأن درجة تفكك معقد النحاس أقل كثيراً من معقد الكادميوم . ويوجد تركيز عال وكاف ليزيد حاصل إذابة CdS ، ولكن تركيز النحاس قليل جداً لزيادة حاصل الإذابة لـ Cu_2S .

مثال 23 :

ما هو عدد جرامات بروميد الفضة (الوزن الجزيئي 188) التي سوف تنوب في لتر واحد من NH_4OH إذا كان المحلول الناتج هو 2.0 M من الأمونيا .

الحل :

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{sp} = 5.0 \times 10^{-13}$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K = 6.8 \times 10^{-8}$$

نفرض أن x = مولات AgBr الذائبة - Br^- - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$

$$\frac{5.0 \times 10^{-13}}{x} = [\text{Ag}^+]$$

$$\frac{(5.0 \times 10^{-13} / x)(2.0)^2}{x} = 6.8 \times 10^{-8}$$

وبحل المعادلة الأخيرة

$$x = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$5.4 \times 10^{-3} \times 188 = 1.0 \text{ g}$$

مثال 24 :

عومل محلول يحتوي علي 0.1 M في Cu^+ و 0.1 M من Cd^{++} مع NH_4OH و KCN ، لتكوين $\text{Cu}(\text{CN})_3$ ، $\text{Cd}(\text{CN})_4$. ويحتوي المحلول

علي 0.02 M زيادة من أيونات السيانييد ، وإذا مرر غاز كبريتيد الهيدروجين لإعاقة تركيز أيون الكبريتيد 0.0 M ، برهن فيما إذا Cu_2S أو CdS ستترسب .
الحل :

$$\frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^3}{[\text{Cu}(\text{CN}_3)]} = 5.0 \times 10^{-28}$$

$$\frac{[\text{Cu}^+][0.020]^3}{0.10} = 5.0 \times 10^{-28}$$

لهذا فإن

$$[\text{Cu}^+] = 6.2 \times 10^{-24}$$

$$[\text{Cu}^+]^2 [\text{S}^{--}] = (6.2 \times 10^{-24})^2 (0.01)$$

$$= 3.8 \times 10^{-49}$$

حاصل إذابة $\text{Cu}_2\text{S} = 1.0 \times 10^{-46}$ وهي قيمة أكثر من القيمة المستخرجة أعلاه لهذا فإن Cu_2S سوف لن يترسب .

$$\frac{[\text{Cd}^{++}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN}_4)]} = 1.4 \times 10^{-17}$$

$$\frac{[\text{Cd}^{++}][0.020]^4}{0.10} = 1.4 \times 10^{-17}$$

لهذا فإن

$$[\text{Cd}^{++}] = 8.7 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Cd}^{++}]^2 [\text{S}^{--}] = (8.7 \times 10^{-12})^2 (0.01)$$

$$= 8.7 \times 10^{-14}$$

حاصل إذابة CdS هي 3.6×10^{-29} والتي هي أقل من القيمة المستخرجة أعلاه لهذا فإن CdS سوف يترسب .

الترسيب التجزيئي Fractional precipitation

عند إضافة العامل المرسب بصورة بطيئة الي محلول يحتوي علي أيونين قادرين علي تكوين رواسب مع المرسب ، مثال علي ذلك إضافة محلول نترات الفضة الي محلول يحتوي علي أيونات الكلوريد واليوديد .

إن حاصل إذابة كلوريد الفضة ويوديد الفضة هما 1.2×10^{-10} و 1.7×10^{-16} علي التوالي وهذا يعني أن

$$[Ag^+] [Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] [I^-] = 1.7 \times 10^{-16}$$

ونظراً لكون يوديد الفضة أقل ذوباناً من كلوريد الفضة فإنه سوف يترسب أولاً حيث أن حاصل إذابته سوف يزداد أولاً : وسيترسب كلوريد الفضة عندما يزداد تركيز أيونات الفضة عن النسبة

$$\frac{K_{sp} AgCl}{[Cl^-]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{[Cl^-]}$$

وبعد ذلك سوف يترسب الملحان في آن واحد . وعندما يبدأ كلوريد الفضة بالترسيب ، فإن أيونات الفضة سوف تكون في حالة إتزان في الملحين وأن

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp} AgI}{[I^-]} = \frac{K_{sp} AgCl}{[Cl^-]}$$

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_{sp} AgI}{K_{sp} AgCl} = \frac{1.7 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-10}} = \frac{1}{7.1 \times 10^5}$$

حيث أنه عندما يكون تركيز أيون اليوديد حوالي واحد من مليون جزء من تركيز أيون الكلوريد فإن راسب كلوريد الفضة سوف يترسب فإذا كان التركيز الابتدائي لكل من أيونات اليوديد والكلوريد هو 0.1 N فإن كلوريد الفضة سوف يترسب عندما يكون

$$[I^-] = 0.1 / 7.1 \times 10^5 = 1.4 \times 10^{-7} N = 1.8 \times 10^{-5} g / L$$

لهذا فإنه بالإمكان الحصول على فصل كامل للأيونات بصورة نظرية . ويكون هذا الفصل ممكناً بصورة عملية إذا كان بالإمكان تميز النقطة التي فيها يكون راسب يوديد الفضة كاملاً وهذا يمكن إجراؤه باستخدام (أ) الدلائل الامتزازية (ب) أو بطرق التسحيحات الجهدية باستخدام قطب الفضة .
أما لمزيج من البروميد واليوديد :

$$\frac{[I^-]}{[Br^-]} = \frac{K_{sp} AgI}{K_{sp} AgBr} = \frac{1.7 \times 10^{-16}}{3.5 \times 10^{-13}} = \frac{1}{2.0 \times 10^3}$$

وسوف يحدث ترسيب بروميد الفضة عندما يكون تركيز أيون البروميد في المحلول 2.0×10^3 مرة أكثر من تركيز اليوديد . لهذا فإن الفصل لا يكون كاملاً كما هو الحال مع الكلوريد واليوديد .

أمثلة محلولة

مثال 1 :

كم جرام من كلوريد الصوديوم يلزم لتحضير 80 جرام من محلول له تركيز 5 % ؟
الحل :
نكتب التناسب :

في 100 جرام من المحلول يوجد 5 جرام من NaCl
في 80 جرام من المحلول يوجد X جرام من NaCl

$$\therefore X = \frac{80 \times 5}{100} = 4 \text{ جرام من NaCl}$$

∴ يلزم 4 جرام من ملح NaCl نقيها في 76 غرام من المذيب لتحضير 80 جرام من محلول له تركيز 5 % .

مثال 2 :

احسب مولارية محلول يحتوي 5 جرام من كبريتات الصوديوم في 150 مل من هذا المحلول .

الحل :

بتطبيق القانون :

$$M = \frac{W_t}{Mol. W_t} \times \frac{1000}{V}$$
$$= \frac{5}{142} \times \frac{1000}{150} = 0.24$$

مثال 2 :

احسب مولية محلول من حمض الكبريتيك تركيزه المئوي 62 % وكثافته 1.520 جرام / سم³

الحل :

المقصود بمولية المحلول هو معرفة عدد المولات من H_2SO_4 الموجود في لتر من محلول له .

من خلال الكثافة يكون 1.520 جرام ← 1 سم³ = 1 مل
∴ اللتر يزن 1520 جرام × 1000 سم³ = 1000 مل

ومنه 100 g 62 g

1520 g ×

$$x = \frac{1520 \times 62}{100} = 942.4 \text{ g} \quad \therefore \text{المولية للحمض تكون :}$$

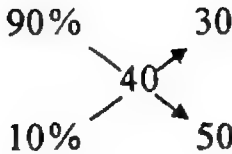
$$M = \frac{942.4}{\text{الكتلة الجزيئية للحمض}} = \frac{1520 \times 62}{100 \times 98} = 9.6$$

مثال 4 :

بأية نسبة يجب مزج محلولين من H_2SO_4 تركيزهما 90 % ، 10 % وذلك للحصول على محلول له تركيز 40 % ؟

الحل :

نكتب قاعدة المزج :



$$40 - 10 = 30$$

$$90 - 40 = 50$$

بمعنى نأخذ 30 جزء وزني من المحلول ذي التركيز 90 % ثم يضاف إليها 50 جزءاً وزنياً من المحلول ذو التركيز 10 % أي أن النسبة هي :

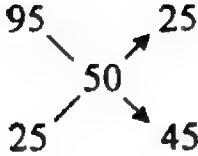
$$\begin{array}{l} 30 : 50 \\ 3 : 5 \end{array}$$

مثال 5 :

ما هما الكميّتان الوزنيّتان الواجب مزجهما من محلولين لحمض الكبريتيك تركيزهما 25 % ، 95 % وذلك للحصول علي لتر واحد من محلول له تركيز 50 % ؟

الحل :

نجد أولاً نسبة الجزئين الوزنيين للمزج من المحلولين .



$$50 - 25 = 25$$

$$95 - 50 = 45$$

عندما نمزج 25 جراما من المحلول الأول مع 45 جرام من المحلول الثاني نحصل علي 70 جرام ($25 + 45 = 70$) فقط من محلول تركيزه 50 % في حين أن السؤال ضرورة الحصول علي لتر واحد من هذا المحلول

بما أن كثافة حمض الكبريتيك 1.395 جرام / مل

∴ اللتر يكون وزنه 1395 جرام .

فلمعرفة عدد الجرامات اللازمة من المحلولين الأصليين للحصول علي هذه الكمية من

المحلول ذي التركيز 50 % يجب أن نكتب التناسب التالي :

بالنسبة للمحلول ذي التركيز 95 %

نحصل من 25 جرام علي 70 جرام .

نحصل علي X جرام علي 1395 جرام .

$$x = \frac{1395 \times 25}{70} = 498 \text{ grams}$$

وبالنسبة للمحلول ذي التركيز 25 %

نحصل من 45 جرام علي 70 جرام .

نحصل علي m جرام علي 1395 جرام .

$$m = \frac{1395 \times 45}{70} = 897 \text{ grams}$$

وعندما يطلب التعبير عن كميات المحاليل الأصلية بالمليترات فإنه يجب تقسيم الكميات الوزنيه السابقة علي كثافة المحاليل

$$\frac{498}{1.834} = 271.5 \text{ ml} \quad (1)$$

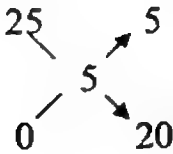
$$\frac{897}{1.178} = 761.5 \text{ ml} \quad (2)$$

مثال 6 :

كم جرام من الماء الذي يجب أن يضاف الي 100 جرام من محلول النشادر ذي التركيز 25 % وذلك للحصول علي محلول تركيزه 5 % .

الحل :

في قانون المزج وعند تخفيف المحاليل بمذيب نقي وبتطبيق قاعدة المقص . يعبر عن المذيب النقي محلول ثاني تركيزه يساوي الصفر .



تضاف 5 أجزاء من الأمونيا الي 20 جزء من الماء

5 جرام نشادر ← 20 جرام ماء

100 جرام نشادر ← X

$$x = \frac{100 \times 20}{5} = 400 \text{ grams}$$

مثال 7 :

كم مل من الماء ومن حمض HCl 38 % (كثافة 1.19) يلزم لتحضير 12 لتر من محلول تركيزه 2 عياري ؟

الحل :

نحسب أولاً عيارية محلول HCl

1.19 جرام في مل أي اللتر يزن 1190 جرام

∴ في 100 جرام من المحلول 38 جرام HCl

في 1190 جرام من المحلول X جرام HCl

$$x = \frac{1190 \times 38}{100} = 452.2 \text{ grams}$$

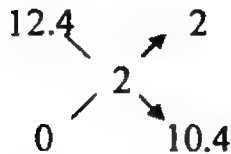
إن فعيارية محلول HCl ذو التركيز 38 % N =

$$N = \frac{1190 \times 38}{100 \times 36.47} = 452.2 \text{ grams}$$

حيث أن الوزن الجزيئي لحمض الهيدروكلوريك HCl

وبعد ذلك نعين النسب الحجمية الواجب أخذها من الماء ومحلول HCl ذي التركيز

12.4 عياري للحصول على المحلول ذي التركيز المطلوب وهو 2 عياري .



$$\frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2}{10.4} = \frac{1 \text{ HCl}}{5.2 \text{ H}_2\text{O}}$$

مجموع النسبة 6.2

∴ لتحضير 12 لتر محلول نو 2 عياري حمض هيدروكلوريك HCl

$$\text{لتر ماء} = \frac{5.2}{6.2} \times 12 = 10.1 \text{ L H}_2\text{O}$$

$$\text{لتر حمض} = \frac{1}{6.2} \times 12 = 1.9 \text{ L HCl}$$

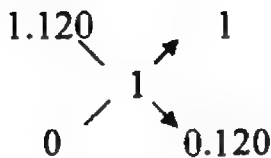
نمزجها لنحصل علي محلول 2 عياري

مثال 8 :

كم مليلتر من الماء يجب أن يضاف الي 1000 مل من محلول H_2SO_4 ذات تركيز 1.120 عياري وذلك للحصول علي محلول نو تركيز واحد عياري ؟

الحل :

نستعين بقاعدة المقص :



$$x = \frac{1000 \times 0.120}{1} = 120 \text{ ml H}_2\text{O}$$

مثال 9 :

احسب عدد جرامات هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 200 مل من محلول 0.092 عياري ؟

الحل :

الوزن المكافئ لهيدروكسيد البوتاسيوم $\text{KOH} = 56.1$
 1 لتر من واحد عياري KOH يحتوي علي 56.1 جرام
 ∴ 1 مليلتر من واحد عياري KOH يحتوي علي 0.0561 جرام
 ∴ 1 مليلتر من 0.092 عياري KOH يحتوي علي 0.092×0.0561

$$x = \frac{0.092 \times 0.0561}{1} = 0.0561 \times 0.092$$

∴ 200 مل من 0.092 عياري KOH يحتوي علي

$$0.092 \times 0.0561 \times 200 = 1.03224 \text{ grams}$$

أو بتطبيق القانون الهام :

$$N = \frac{Wt.}{Eq.Wt} \times \frac{1000}{V}$$

$$Wt = N \times \frac{Eq.Wt}{1000} \times V$$

$$= 0.092 \times 56.1 \times \frac{200}{1000} = 1.03224 \text{ grams}$$

مثال 10 :

احسب وزن حمض الكبريتيك المذاب في 5 لتر إذا علم أن 25 مل من هذا المحلول تعادل 22.5 مل من 0.095 عياري هيدروكسيد البوتاسيوم ؟

الحل :

$$49 = \frac{98}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك}$$

∴ 1000 مل عياري من KOH يكافئ 49 جرام من H_2SO_4

1 مل عياري من KOH يكافئ 0.049 جرام من H_2SO_4

∴ 1 مل 0.095 عياري من KOH يكافئ 0.049×0.095 جرام من H_2SO_4

∴ 22.5 مل 0.095 عياري من KOH = $0.049 \times 0.095 \times 22.5$ H_2SO_4

$$= 0.1047 \text{ جرام } H_2SO_4$$

∴ 25 مل من حمض H_2SO_4 = 0.1047 جرام H_2SO_4

$$\therefore 5 \text{ لتر من حمض } H_2SO_4 = \frac{5000}{25} \times 0.1047$$

$$= 20.94 \text{ جرام } H_2SO_4$$

حل آخر :

22.5 مل 0.095 عياري KOH = 25 مل عياري H_2SO_4

$$\therefore \text{عيارية } H_2SO_4 = \frac{22.5 \times 0.095}{25}$$

$$\therefore \text{لتر من } H_2SO_4 = \frac{49 \times 0.095 \times 22.5}{25}$$

$$\therefore 5 \text{ لتر من } H_2SO_4 = \frac{5 \times 49 \times 0.095 \times 22.5}{25} = 20.94 \text{ جرام}$$

مثال 11 :

احسب عدد الجرامات المكافئة الموجودة في :

أ) 1.8909 جرام من حمض الأكساليك $H_2C_2O_4$

ب) 20 مل من 0.12 عياري NaOH

الحل :

$$أ) \text{ الوزن المكافئ لحمض الأكساليك} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = 45$$

∴ عدد الجرامات المكافئة في 1.8909

$$\text{من حمض الأكساليك} = \frac{1.8909}{45} = 0.04 \text{ جرام مكافئ}$$

ب) عدد الجرامات المكافئة لهيدروكسيد الصوديوم = $20 \times 0.12 = 2.4$ ملي جرام مكافئ .

∴ عدد الجرامات المكافئة في 20 مل 0.12 عياري هيدروكسيد الصوديوم =

$$= \frac{2.4}{1000} = 0.0024 \text{ جرام مكافئ}$$

مثال 12 :

احسب عدد الميلي جرامات المكافئة الموجودة في :

أ) 0.424 جرام من كربونات الصوديوم النقية .

ب) 50 مل من 0.2 عياري حمض الكبريتيك .

الحل :

$$أ) \text{ جرام مكافئ من } Na_2CO_3 = \frac{106}{2} = 53 \text{ جرام}$$

$$\therefore \text{ عدد الجرامات المكافئة في 0.424 جرام} = \frac{0.424}{53} = 0.008 \text{ جرام}$$

$$\therefore \text{ عدد الجرامات المكافئة} = 1000 \times 0.008 = 8 \text{ ملي جرام مكافئ .}$$

ب) عدد الميلي جرامات المكافئة في 50 مل من 0.2 عياري $H_2SO_4 = 50 \times 0.2 = 10$ ملي جرام مكافئ .

مثال 13 :

احسب عيارية محلول $CaCl_2$ إذا كانت نسبته المئوية بالوزن 40 % وكانت كثافته 1.396 جرام / مل ؟

الحل :

عدد جرامات CaCl_2 في 100 جرام من المحلول = 40 جرام

$$\text{الوزن المكافئ لـ } \text{CaCl}_2 = \frac{110.99}{2} = 55.5$$

∴ عدد الجرامات المكافئة من CaCl_2 في 100 جرام من المحلول

$$= \frac{40}{55.5} = 0.72 \text{ جرام مكافئ}$$

$$\text{∴ حجم 100 جرام من } \text{CaCl}_2 = \frac{100}{1.396} = 71.63 \text{ مل}$$

$$\text{∴ عيارية المحلول } \text{CaCl}_2 = \frac{\text{عدد جراماته المكافئة}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

$$= \frac{0.72}{0.07163} = 10.05 \text{ عياري}$$

مثال 14 :

احسب حجم 2 عياري حمض النتريك الذي يلزم لتحضير 3 لتر ، 0.1 عياري حمض النتريك ؟

الحل :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$2 \times V_1 = 0.1 \times 3000$$

$$150 \text{ مل} = \frac{0.1 \times 3000}{2} = V_1$$

مثال 15 :

إذا كانت الكثافة النوعية لمحلول 20 % من حمض HCl تساوي 1.098 جرام / مل فاحسب الحجم المطلوب من هذا المحلول لتحضير 5 لتر 0.1 عياري .

الحل :

عدد جرامات HCl في 100 جرام محلول = 20 جرام
الوزن المكافئ HCl = 36.46

∴ عدد الجرامات المكافئة في 20 جرام HCl = $\frac{20}{36.46}$ = 0.548 جرام مكافئ

حجم 100 جرام من المحلول = $\frac{100}{1.098}$ = 91.08 مل

∴ عبارة 20 % HCl = $\frac{0.548 \text{ جرام مكافئ}}{0.0918 \text{ لتر}}$ = 5.97 عياري

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$5.97 \times V_1 = 0.1 \times 5000$$

$$83.7 \text{ مل} = \frac{0.1 \times 5000}{5.97} = V_1$$

" الأسئلة "

- 1- احسب النسبة المئوية لحمض الأكراليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ إذا علم أن 25.6 مل من 0.09 عياري KOH تلزم لمعايرة 0.15 جرام من الحمض .
- 2- كم مليلتر من 0.2 عياري برمنجنات البوتاسيوم تلزم لمعادلة 20.3 مل من 0.1 عياري حمض الكبريتيك ؟
- 3- احسب حجم 1 عياري حمض HCl الذي يكافئ 23.8 مل 0.2 عياري حمض الـ HCl ؟
- 4- كم جرام من كلوريد الصوديوم يلزم لتحضير 400 جرام من محلول له تركيز 15 % ؟
- 5- كم جرام من الصودا الكاوية التجارية الحاوية علي 97 % NaOH يلزم لتحضير 1500 جرام من محلول NaOH ذو التركيز 10 % ؟
- 6- أضيف 3 لتر من الماء الي 100 جرام من حمض الخليك ذي التركيز 80 % احسب النسبة المئوية للمحلول الناتج ؟
- 7- كم جرام من الماء يلزم لإذابة 12 جرام من NaCl وذلك للحصول علي محلول له تركيز 5 % ؟
- 8- كم ملي جرام من أيونات Na^+ يوجد في 10 مل من محلول NaCl ذي التركيز 0.2 عياري ؟
- 9- احسب النسبة المئوية ومولية محلول من H_3PO_4 تركيزه 1.9 عياري وكثافته 1.031 ؟
- 10- كم لتر من محلول تركيزه 2 عياري يمكن أن يحضر من 100 مل من محلول H_2SO_4 96 % ؟
- 11- كم كيلو جرام من محلولي النشادر تركيزهما 5 % ، 25% يلزم لتحضير 4 كيلو جرام من محلول له تركيز 20 % ؟
- 12- كم مليلتر من محلولين تركيزهما 10 % ، 90 % من حمض النتريك يلزم لتحضير 150 مل من محلول له تركيز 16 % ؟

- 13- كم اتر ماء يجب أن يضاف الي كيلو جرام واحد من محلول النشادر ذي التركيز 10 % وذلك للحصول علي محلول له تركيز 2.5 % ؟
- 14- كم جرام من محلول حمض الخليك ذي التركيز 50 % يجب أن يضاف الي 250 مل من الماء للحصول علي محلول حمض تركيزه 12 % ؟
- 15- كم مل من الماء ومن حمض الكبريتيك تركيزه 60% يلزم لتحضير لتر واحد من محلول له تركيزه 10 % ؟
- 16- كم مل من الماء ومن محلول H_2SO_4 ذي التركيز 12 عياري يلزم لتحضير 500 مل من محلول هذا الحمض تركيزه 20 % ؟
- 17- احسب عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم يحتوي علي 4 جرام من $NaOH$ في 250 مل من المحلول ؟
- 18- أجريت معايرة لمحلول حمض الكبريتيك وذلك بإضافة مزيد من محلول كلوريد الباريوم الي 20 مل من حمض الكبريتيك بعد الغسيل والترشيح والحرق وجد أن وزن كبريتات الباريوم = 1953 جرام فكم تبلغ عيارية حمض الكبريتيك ؟
- 19- أنيب 1.537 جرام من فثالات البوتاسيوم الحامضية $KH.C_8H_4O_4$ (وزنها المكافئ 204.22) في الماء وبمعايرتها وجد أنها تكافئ 42.78 مل من محلول 0.1042 عياري لهيدروكسيد الصوديوم احسب نسبة نقاوة هذه العينة .
- 20- ما هو عدد الجرامات من كبريتات الصوديوم الموجودة في 50 % مل من محلول عياريته تساوي 0.3 وما هو عدد المليترات ؟
- 21- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم معطي تركيزه علي هيئة 5.6 جرام / 250 مل من المحلول . احسب العيارية والمولارية ؟
- 22- عبوة من حمض الهيدروكلوريك مكتوب عليها تركيز الحمض يساوي 36.5 % كيف يمكن تحضير حجم قدرة 5 لتر من الحمض بحيث تكون عياريته = 0.1 .
- 23- حضر محلول كربونات الصوديوم بحيث يحتوي المل علي 79.5 ملي جرام احسب عيارية المحلول . وما هو حجم حمض الكبريتيك 0.1 عياري الذي يكافئ 10 مل من محلول هذا الملح ؟

الباب الرابع

أساسيات التحليل الحجمي

الباب الرابع

" أساسيات التحليل الحجمي "

Principles of Volumetric Analysis

التحليل الحجمي بالمعايرة : Titrimetric

المعايرة عملية سريعة تعتمد أساساً على قياس حجم المحلول القياسي المستخدم لو تحديده . ومن معرفة هذا الحجم أو تحديده وحجم المحلول القياسي المستعمل بالضبط وتركيزه يصبح بالإمكان حساب وزن المادة أو النموذج بمساعدة القوانين الكيميائية . تتم عملية المعايرة بأن يضاف أحد المحولين من أنبوب مدرج يسمى السحاحة إلى ورق صغير يحتوي على حجم معين ومقاس بدقة باستعمال الماصة Pipette من محلول المادة الأخرى وتستمر هذه الإضافة - المعايرة titration - حتى إتمام التفاعل بينهما .

شروط عملية التحليل الحجمي :

- 1- يجب أن تمثل العملية تفاعلاً بسيطاً يمكن أن يعبر عنه بمعادلة كيميائية متكافئة
Stoichiometry or Equivalent proportion دون أن يكون هناك تفاعل جانبي بين الدليل والمادة المجهولة .
- 2- يجب أن يحدث التفاعل ويجري بسرعة كبيرة وبعكسه فإن عملية المعايرة ستستهلك وقتاً طويلاً . وما من شك فإن معظم التفاعلات الأيونية تحقق هذا الشرط .
- 3- يجب أن يكون للتفاعل نقطة انتهاء واضحة - تغيير ملحوظ في بعض الصفات الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول - أو أن يتوفر دليل يظهر هذه النقطة إظهاراً متميزاً نتيجة تغير لونه .
- 4- أن يستمر التفاعل إلى نهايته .

الأدوات المستخدمة في التحليل الحجمي : -

أولاً : الأدوات: السحاحات **Burettes** والماصات **Pipettes** علي اختلاف أحجامها ، ودوارق القياس **Measuring or Volumetric flasks** واسطوانات القياس المدرجة **Measuring cylinders** فضلاً عن عديد من الأدوات الأخرى اللازمة لإجراء التحليل الحجمي والوزني .

ثانياً : الأدلة لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل .

ثالثاً : للمواد الكيميائية تكون عالية النقاوة وتتصف بمميزات تؤهلها للاستخدام في تحضير المحاليل القياسية .

المحاليل القياسية : Standard solutions

تعرف بأنها محاليل يحتوي الحجم المعين منها علي وزن معين من المادة المذابة . وهكذا تكون هذه المحاليل ذات درجة تركيز معلومة ودقيقة بالضبط وتحضر المحاليل ذات التراكيز الثابتة كما يلي :

- بإذابة وزن مضبوط بدقة من مادة تكون علي درجة عالية من النقاوة والثبات ، وتسمى بالمادة القياسية الأولية **Primary standard substance** في حجم معين لتعطي التركيز اللازم بالضبط .

شروط المادة القياسية الأولية : -

1- ذات تركيب معروف ، ويسهل الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة (99 %) أو مكن السهل تنقيتها بعد الكشف أو معرفة الشوائب التي ينبغي أن لا تتجاوز 0.2 % كما يسهل تجفيفها ($110 - 120^{\circ} \text{C}$) وحفظها في حالة نقية . ومن الصعب أن تتوفر هذه المميزات في المواد المائية

- 2- أن تكون المادة غير متميعة **Non hydroscopic** كما يجب أن لا تكون قابلة لأي تغير فيها في أثناء عملية الوزن .
- 3- يجب أن يكون وزنها المكافئ كبيراً حتى تصبح أخطاء الوزن في حدود الإهمال .
- 4- يجب أن تكون المادة سهلة الذوبان في الماء تحت الظروف التي تستعمل فيها .
- 5- أن يكون التفاعل مع المادة القياسية من التفاعلات التي تظهر تماماً عند نقطة التكافؤ وأن يتم بسرعة .
- 6- يجب أن لا يكون محلول المادة القياسية الأولية ملوناً قبل انتهاء عملية المعايرة أو بعدها . منعاً لتداخل لونها مع لون الدليل المستعمل لإيجاد نقطة انتهاء التفاعل .
- 7- يجب أن لا تتأثر بالضوء ودرجات الحرارة والغبار والمواد العضوية .

المواد القياسية في التحليل الحجمي :

1- تفاعلات التعادل :-

كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، والبوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ،
وفثالات البوتاسيوم الحامضية $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ، حامض الهيدروكلوريك HCl ،
يوديدات البوتاسيوم الحامضية KHIO_3 ، حامض السكسينيك $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ،
حامض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ، حامض الفورميك CH_2O_2 ،
حامض الأوكزاليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

2- تفاعلات الأكسدة والاختزال :-

ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، برومات البوتاسيوم KBrO_3 ،
أيودات البوتاسيوم KIO_3 ، أيودات البوتاسيوم الحامضية KHIO_3 ، اليود ،
أوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

3- تفاعلات الترسيب :-

الفضة Ag ، نترات الفضة $AgNO_3$ ، نترات الزئبق $HgNO_3$ ، كلوريد البوتاسيوم KCl .

الحسابات :- Calculation

تقدر كتلة المادة عادة بالوحدات المترية مثل الكيلوجرام (Kg) والجرام (g) ، الميلجرام (mg) ، والميكروجرام (μg) ، والنانوجرام (ng) أو البيكوجرام (Pg) والعلاقة بين هذه الوحدات هي :
(جم = 10^3 ملجم = 10^6 مايكروجرام = 10^9 نانوجرام = 10^{12} بيكوجرام)

غير أننا لأغراض الحسابات الكيميائية نفضل استخدام الوحدات التي تعبر عن العلاقات الوزنية أو نسب الاتحاد الكيميائية بين المواد المتفاعلة بدلالة أعداد صحيحة صغيرة . لهذا السبب تستعمل كل من المولارية **Molarity** والعيارية **Normality** بوصفها وحدات للتركيز في الحسابات الحجمية . باستخدام المكافئات والأوزان المكافئة **Equivalent weights** ، بدلاً من المولات وأوزان الصيغة **Formula weights** .

الوزن المكافئ : Equivalent weight

1- الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل :

Equivalent weight in neutralization reactions

يمكن تمثيل تعادل الحامض مع القاعدة أو القاعدة مع الحامض بالمعادلة التالية :



ويمكن تعريف الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات التعادل بأنه وزن المادة التي تنتج أو تتفاعل أو تكافئ كيميائياً بروتوناً واحداً (H^+) في ذلك التفاعل .

الوزن المكافئ للحامض :

هو وزن الحامض الذي ينتج جراماً نرياً واحداً من أيون الهيدروجين (بروتون واحد) كما في الأمثلة التالية :



إن الوزن المكافئ لحامض أحادي القاعدية مثل حامض HCl ، CH_3COOH ، HClO_4 ، HNO_3 ، HBr يكون وزنه الجزيئي نفسه ، بحيث أن كل جزيئة من هذه الأحماض ينتج بروتوناً واحداً (H^+) في تفاعل التعادل ، ويكون الوزن المكافئ لحامض ثنائي القاعدية مثل حامض الكبريتيك أو حامض الأكساليك نصف وزنه الجزيئي . كما أن الوزن المكافئ لحامض ثلاثي القاعدية يساوي ثلث وزنه الجزيئي .

الوزن المكافئ للقاعدة :

يعرف الوزن المكافئ للقاعدة بأنه الوزن الذي ينتج جرام - أيون من الهيدروكسيد

(OH) . وبالرغم من أن هذا التعريف واف للقواعد مثل KOH ، NaOH ،

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ، $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ، $\text{Ca}(\text{OH})_2$ الخ

كم في جدول الوزن المكافئ للأحماض والقواعد .

الوزن المكافئ للأحماض والقواعد

المعادلة الكيميائية	المادة	الوزن المكافئ
* الأحماض :		
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	HCl	الوزن الجزيئي للمادة
$\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{I}^-$	HI	الوزن الجزيئي
$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	HNO ₃	الوزن الجزيئي
$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	HClO ₄	الوزن الجزيئي
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	CH ₃ COOH	الوزن الجزيئي
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	H ₂ SO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	H ₂ C ₂ O ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	H ₃ PO ₄	الوزن الجزيئي
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	H ₃ PO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	H ₃ PO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$
* القواعد :		
$\text{Na}^+ \text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	NaOH	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+$	KOH	الوزن الجزيئي
$\text{Ba}^{2+} (\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}^{2+}$	Ba(OH) ₂	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{Al}^{3+} (\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{Al}^{3+}$	Al(OH) ₃	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}^{3+}$	Fe ₂ O ₃	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{6}$

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية :

هو الوزن الذي يتفاعل مع بروتون واحد كما مبين في الجدول .

الوزن المكافئ للأملاح الحامضية :

هو الوزن الذي يحرر أو يكتسب بروتوناً واحد أو يحرر مادة ما تتحد مع بروتون واحد كما واضح في الجدول .

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية والحامضية

المعادلة الكيميائية	المادة	الوزن المكافئ
<u>• الأملاح القاعدية :</u>		
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$	Na_2CO_3	الوزن الجزيئي
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$	Na_2CO_3	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{H}^+\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{HCN} + \text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{HCN} + \text{KCl}$	KCN	الوزن الجزيئي
<u>• الأملاح الحامضية :</u>		
$\text{KHSO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{K}^+ + \text{SO}_4^{-2}$	KHSO_4	الوزن الجزيئي
$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{K}^+\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{-2}$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_3$	الوزن الجزيئي
$\text{KH}(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{K}^+ + 2\text{IO}_3^-$	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	الوزن الجزيئي

الأوزان المكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة :

يعرف الوزن المكافئ للعامل المؤكسد أو المختزل بأنه الوزن الذي يكتسب أو يحرر إلكترونات واحد أو الذي يعاني تغيراً بعدد التأكسد **Oxidation number** مقداره واحد .

ويمكن حساب الوزن المكافئ للعامل المؤكسد أو المختزل كما يلي :

1- بتقسيم الوزن الجزيئي للمادة على التغير الكلي في عدد التأكسد الحادث في عملية التأكسد - الاختزال .

2- بتقسيم الوزن الجزيئي للمادة على عدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة في أثناء تفاعل مول واحد من المادة .

تكون قيمة الوزن المكافئ المعامل المؤكسد أو المختزل غير ثابتة وتعتمد على نوعية التفاعل الحاصل كما هو مبين في الأمثلة الآتية :

2- الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات :

إن الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات الترسيب أو تكوين المعقدات هو الوزن الذي يحرر أو يتفاعل أو يكافئ كيميائياً جراماً ذرياً واحداً من أيون موجب أحادي التكافؤ أو نصف جرام ذري من أيون موجب ثنائي التكافؤ أو ثلث جرام ذري من أيون موجب ثلاثي التكافؤ ،،،، أما الوزن المكافئ للملح في تفاعل الترسيب فهو الوزن الجزيئي الجرامي لذلك الملح مقسوماً على تكافؤ الأيون المتفاعل كما هو واضح في الجدول التالي :

الجدول (3) الوزن المكافئ للمواد في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات

المعادلة الكيميائية	المادة	الوزن المكافئ
$\text{Ag NO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	AgNO_3	وزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} + \text{K}^+$	KCl	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgBr} + \text{K}^+$	KBr	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgI} + \text{K}^+$	KI	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{SCN}^- + \text{Ag}^+ \text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{AgSCN} + \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	KSCN	الوزن الجزيئي
$\text{Co}^{2+} + 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$	Co	$\frac{\text{الوزن الذري}}{2}$
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$	Ni	$\frac{\text{الوزن الذري}}{2}$
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$	HgCl_2	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_2$	HgBr_2	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$	Ni	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل المستخدمة في التحليل والحسابات
الكيميائية المتعلقة بالتحليل الحجمي .

Methods Expressing Analytical Concentration and Volumetric Analysis

* يمكن التعبير عن تراكيز المحاليل كما يلي :

1- العيارية : Normality

ويرمز إليها بالحرف (N) وتعرف بأنها عدد المكافئات الجرامية
Number of gram equivalent من المذاب في لتر من المحلول ، وهذا يعني أن
المحلول العياري لمادة ما هو اللتر الواحد من المحلول يحتوي علي وزن مكافئ واحد
منها . فالمحلول العياري لهيدروكسيد الصوديوم هو المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد
منه علي 40 جم من NaOH .

وتستعمل العلاقات الرياضية الآتية في الحسابات :

وزن المذاب بالجرامات

عدد المكافئات الجرامية =

الوزن المكافئ الجرامي

$N =$ عدد المكافئات الجرامية / لتر .

وزن المذاب بالجرامات

/ لتر

الوزن المكافئ الجرامي

أو أن وزن المذاب / لتر = العيارية \times الوزن المكافئ

مثال (1)

ما عدد المكافئات الجرامية لحامض الكبريتيك الذي يحتوي اللتر من محلوله علي 98 جم منه ؟
الحل :

$$\frac{98}{49} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} = \text{عدد المكافئات الجرامية}$$

- 2 مكافئ جرامي

مثال (2)

ما عيارية حامض الهيدروكلوريك الذي يحتوي اللتر الواحد من محلوله علي 37.4 جم من غاز HCl ؟
الحل :

$$\frac{37.4}{36.5} = \frac{\text{وزن المادة المذابة في اللتر}}{\text{الوزن المكافئ}} = N$$

= 1.024 جرام مكافئ / لتر

مثال (3)

ما عيارية محلول حجمه 500 مل من NaOH يحتوي علي 20 جم من القاعدة ؟
الحل :

$$\text{وزن المذاب بالجرامات} \quad \frac{2 \times 20}{40} = \frac{\text{N}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} \quad \text{1 عياري} = \text{N}$$

مثال (4)

ما عيارية محلول يحتوي علي عدد 3 من المكافئات الجرامية لمادة ما في اللتر الواحد منه ؟
الحل :

$$\frac{3}{1} = \frac{\text{عدد المكافئات الجرامية}}{\text{عدد الأتار حجم المذيب}} = \text{N}$$

$$= 3 \text{ جرام مكافئ / لتر}$$

مثال (5)

ما عدد جرامات نترات الفضة اللازمة لتحضير 50 سم³ من محلولها الذي درجة تركيزه 0.125 N ؟
الحل :

$$\frac{100}{\text{الحجم}} \times \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن المكافئ}} = \text{N}$$

$$\frac{500 \times 169.9 \times 0.125}{1000} = \frac{\text{N} \times \text{الوزن المكافئ} \times \text{الحجم}}{1000} = \text{الوزن}$$

- 10.62 جرام

وعموماً يمكن حساب العيارية كما يلي :

$$N = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{الوزن المكافئ}} \times \frac{1000 \text{ سم}^2}{\text{حجم المحلول بالسـم}^2}$$

ومن تعريف العيارية نستنتج أن أي حجم من أي محلول يكافئ كيميائياً نفس الحجم من أي محلول يتفاعل معه مادامت قوتا المحلول العياريتان متساويتين . لأن الأوزان المكافئة للمواد متكافئة كيميائياً . فعندما يتعادل V_1 مل من محلول ما عياريته N_1 مع V_2 مل من محلول آخر عياريته N_2 فإن عدد المكافئات الجرامية أو المملجرامية المذابة في كل من الحجمين متساوي وتكون :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

2 - المولارية : Molarity (M)

تعرف مولارية المحلول بأنها عدد الأوزان الجزيئية moles الجرامية من المادة المذابة في لتر واحد . ويسمى المحلول بالمولاري Molar solution إذا كان اللتر الواحد منه محتوياً علي وزن جزيئي جرامي واحد من المادة

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزنها الجزيئي}}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} \text{ / لتر}$$

ومن الممكن حساب المولارية باستعمال العلاقة :

$$\frac{1000}{V} \times \frac{W}{M . wt} = M$$

$$\frac{1000}{V} \times \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}} = M$$

مثال (6)

ما عدد الجرامات من نترات الفضة اللازمة لتحضير 500 مل من محلولها الذي

درجة تركيزه 0.125 M ؟

$$M = \frac{W}{M . wt} \times \frac{100}{V}$$

$$W = \frac{V \times M . wt \times M}{1000}$$

$$W = \frac{0.125 \times 169.9 \times 500}{1000}$$

$$W = 10.62 \text{ جرام}$$

3- التركيز المئوي الوزني :

- ويكون علي نوعين :

1- عدد جرامات المذاب في 1000 جم من المحلول فإذا قيل بأن تركيز محلول ما 10 % فذلك يعني أن المحلول يتكون من 10 جم من المذاب لكل 90 جم من المذيب ، أو أن :

$$100 \times \frac{W}{W_1 + w} = \%$$

حيث W وزن المذاب و W_1 وزن المذيب

2- عدد جرامات المذيب في 100 جم من المذاب .

4- التركيز المولالي : Molality

ويعرف التركيز المولالي أنه عدد مولات المذاب في 1000 جم من المذيب .

مثال (7)

ما التركيز المولالي لمحلول هيدروكسيد الناتج من إذابة 4 جم منها في 2 لتر من الماء ؟ علماً بأنه كثافة الماء في درجة حرارة 20°C هي 1 جم / سم³ .
الحل :

$$\begin{aligned} \text{عدد المولات} &= \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن صيغته الجزيئية}} = \frac{4}{40} = 0.1 \text{ مول} \\ \text{المولارية} &= \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{1000 \text{ جم من المذيب}} \end{aligned}$$

$$0.05 = \frac{1000}{2000} \times 0.1 =$$

5- التركيز بالكسر المولي : Mole Fraction

وهو الكسر الذي يمثل نسبة مولات المذاب إلى مولات المحلول كله (أي المذاب والمذيب) ولما كانت خواص المحاليل تعتمد هذه النسبة فإن طريقة التعبير بالكسر المولي كثيرة الاستعمال في الكيمياء الفيزيائية . فلو فرضنا بأن W_1 يمثل عدد مولات المذاب و W_2 يمثل عدد مولات المذيب في محلول معين فإن الكسور المولية للمذاب والمذيب يعبر عنها مما يأتي :

$$\frac{W_1}{W_1 + W_2} = \text{الكسر المولي للمذاب}$$

$$\frac{W_2}{W_1 + W_2} = \text{الكسر المولي للمذيب}$$

إن مجموع الكسر المولي للمذاب والكسر المولي للمذيب يجب أن يساوي واحداً صحيحاً .

6- نسبة الوزن إلى الحجم : W / V

من الممكن التعبير عن التراكيز بنسبة وزن المادة إلى حجم معين من المحلول مثل جم / لتر أو ملجم / لتر . وهناك نسبة أخرى يكثر استعمالها وهي نسبة الأجزاء إلى المليون أو البليون منها أي ppm أو ppb .

إن جزءاً بالمليون مساوٍ إلى ملليجرام واحد من المذاب في لتر من المحلول أو المذيب المائي وجزء واحد من بليون يساوي ميكروملجرام من المذاب في لتر من المذيب المائي .

7- النسبة الوزنية W/W أو النسبة الحجمية V/V :

من الممكن التعبير عن تراكيز المحاليل بنسبة أوزان المذاب إلى المذيب أو بالنسبة بين حجميهما إذا كانت المحاليل سائلة . وتتخذ نسبة الأوزان W/W بالقياس لما تحتويه 100 جم من المحلول المذيب من وزن بالجرامات لما تحتويها من المادة المذابة . في حين تمثل نسبة الحجم بعدد الملليمترات من السائل المذاب في 100 مل من المحلول المذيب . ولأن النسبة المئوية هي جزء من مئة فإن هذه النسب يعبر عنها بما يأتي :

$$\text{أ - } \% \text{ W/W} = \frac{\text{وزن المادة المذابة بالجرامات}}{\text{وزن المادة المذيبة بالجرامات}} \times 100$$

$$\text{ب - } \% \text{ V/V} = \frac{\text{حجم السائل المذاب بالملليمترات}}{\text{حجم المحلول بالملليمترات}} \times 100$$

مثال (8)

احسب النسبة الحجمية لمحلول حضر بإضافة 50 مل من الكحول المئيلي إلى 200 مل من الماء . مع الافتراض بأن هذه الحجم قابلة لإضافة ؟
الحل :

$$\text{حجم المحلول الناتج} = 200 + 50 = 250 \text{ مل}$$

$$\% \text{ V/V} = \frac{50}{250} \times 100 = 20 \%$$

مثال (9) :

احسب النسبة الوزنية لمحلول حضر بإذابة 5 جم من نترات الفضة في 100 مل من الماء مفترضاً أن كثافة الماء تساوي 1 جم ؟
الحل :

$$\text{وزن المذيب} = \text{الحجم} \times \text{الكثافة}$$

$$= 100 \times 1 = 100 \text{ جم}$$

$$\text{وزن المحلول} = \text{وزن المذاب} + \text{وزن المذيب}$$

$$= 100 + 50$$

$$= 105$$

$$\% \text{ W/W} = \frac{5}{105} \times 100$$

$$= 4.76 \%$$

مثال (10) :

احسب مولارية محلول $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ الذي عيارته 0.3

الحل :

بما أن المكافئ الجرامي للملح = $\frac{1}{6}$ الوزن الجزيئي الجرامي ، لذا فإن $N = nM$

$$M = \frac{0.3}{6} = 0.5$$

مثال (11) :

احسب عيارية محلول $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ الذي مولارية المحلول 0.2 .

الحل :

بما أن المكافئ الجرامي للملح يساوي $\frac{1}{3}$ وزنه الجزيئي ، لذا فإن $N = nM$

$$N = 0.2 \times 3 \\ = 0.6$$

مثال (12) :

احسب عيارية محلول بشكل محلول حامض الكبريتيك 20 % منه ، علماً بأنه

كثافته تساوي 1.14

الحل :

$$V = \frac{w}{D}$$

$$V = \frac{100}{1.14} = 87.7$$

ويجب أن نحسب الآن عدد الجرامات X من H_2SO_4 في لتر واحد من المحلول الذي

يحتوي 20 % من H_2SO_4

$$X = \frac{100 \times 20}{87.7} = 228 \text{ جم}$$

وزن المذاب / لتر

$$N = \frac{\text{وزن المذاب / لتر}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$= \frac{228}{49} = 4.65$$

$$M = \frac{N}{2} = \frac{4.65}{2} = 2.32 \text{ M}$$

وبالإمكان الاستفادة من الجدول الآتي لإجراء التراكيز وحسابها وتحولاتها من طريقة لأخرى .

بفرض أن : $D =$ كثافة المحلول ، $W =$ الوزن ، $V =$ الحجم

الوحدة	الرمز	التعريف	العلاقة الرياضية
المولارية	M	عدد مولات المذاب لكل لتر من المحلول	$-M = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{لتر من المحلول}}$
العيارية	N	عدد مكافئات المذاب لكل لتر من المحلول	$-N = \frac{\text{مكافئات المذاب}}{\text{لتر من المحلول}}$
الفورمالية	F	عدد أوزان الصيغة الجرامية للمذاب لكل لتر من المحلول	$F = \frac{\text{أوزان الصيغة الجرامية}}{\text{لتر من المحلول}}$
المولارية	m	عدد مولات المذاب لكل كيلوجرام من المذيب	$-m = \frac{\text{مولات المذاب}}{\text{كيلوجرام من المذيب}}$
الكسر المولارية	X	نسبة مولات المذاب إلى العدد الكلي لمولات المذاب + المذيب	$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$
النسبة المئوية بالوزن	Wt.	نسبة وزن المذاب إلى الوزن الكلي للمذيب + المذيب مضروباً في مئة	$Wt_2 = \frac{W_2}{W_2 + W_1} \times 100$
النسبة المئوية بالحجم	V	نسبة حجم المذاب إلى الحجم الكلي للمذاب + المذيب اللازم للوصول إلى الحجم النهائي	$V_2 = \frac{V_2}{V_2 + V_1} \times 100$
جزء لكل ألف جزء	ppt	1 جم من المذاب لكل لتر من المحلول	$10^3 \times \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} = \text{ppt}$
جزء لكل مليون جزء	ppm	1 ملجم من المذاب لكل لتر من المحلول	$10^6 \times \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} = \text{ppm}$
جزء لكل بليون جزء	ppb	1 ميكروجرام من المذاب لكل لتر من المحلول	$10^9 \times \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} = \text{ppb}$

تحضير المحاليل القياسية التقريبية :

Preparation of Approximately standard solutions :

- في الجدول التالي خواص عدد من المواد النموذجية :

الاسم التجاري	صفة المادة	الوزن النوعي التقريبي	النسبة المئوية التقريبية للمادة	العلامة التجارية	المولارية التقريبية	الحجم التقريبي القارم لتحضير لتر من محلول IN
حامض الخليك الثلجي	CH_3COOH	1.05	99.5	17.5	17.5	57
حامض الهيدروكلوريك	HCl	1.2	37	12	12	82
حامض النتريك	HNO_3	1.42	72	16	16	63
حامض الفوسفوريك	H_3PO_4	1.69	85	15	تضد علي فـ PH في نقطة النهاية	
حامض الكبريتيك	H_2SO_4	1.85	98	18.3	36.6	27
هيدروكسيد الأمونيوم	NH_4OH	0.90	28	15	15	67

ونوضح الخطوات الآتية لإتباعها طريقة عمل تقريبي معلوم العيارية من محلول مركز لحامض أو قاعدة باستعمال الوزن النوعي والنسبة المئوية للمكون :

1- نحسب وزن المادة في لتر من المحلول بضرب الوزن النوعي في 1000 وذلك للحصول علي عدد جرامات المحلول في كل لتر . ثم نضرب هذه النتيجة بالنسبة المئوية للمكون فتحول النسبة إلي كسر عشري وربط هاتين العمليتين وباستعمال حامض HCl المركز بوصفه مثلاً نحصل تقريباً علي 1000 مل $\times 1.23 \times 0.37$ = 445 جم HCl م لتر HCl مركز (إذ أن 1.2 هي الوزن النوعي 0.37 هي النسبة المئوية لـ HCl محلوله إلي كسر عشري)

2- نقسم وزن المادة في كل لتر علي الوزن المكافئ لها للحصول علي العيارية التقريبية لـ HCl نقسم الـ 445 علي وزنه المكافئ 36.5 = 12.2 عياري

3- نطبق معادلة التخفيف $N_1V_1 = N_2V_2$ وذلك بالتعويض عن العيارية المحسوبة والحجم المراد تحضيره من المحلول الجديد (لتر) للحصول علي حجم المحلول المركز الذي يجب أخذه وتخفيفه إلي لتر

$$12.2 N \times V_1 = 1 \times 1000$$

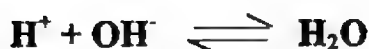
$V_1 = \frac{1000}{12.2} = 82$ مل من محلول الحامض المركز . يجب أخذه وتخفيفه إلي 1000 مل بالماء المقطر للحصول علي محلول HCl عياريته IN تقريباً .

تفاعلات التحليل الحجمي والأدلة المستخدمة :

Reactions and Indicators used in Volumetric Analysis

1- طرق التحليل الحجمي بالتعادل Neutralization Methods

المقصود بالتعادل تكوين ملح وماء في نهاية التفاعل . وتشمل هذه الطريقة التحليلات الحجمية كافة المعتمدة علي أساس تعادل القواعد المنفردة أو الناتجة من التحليل المائي للأملاح المتكونة من تفاعلات أحماض ضعيفة قواعد قوية مع أحماض قياسية وهو ما نسميه بالطريقة الحامضية **Acidimetry** ، وكذلك تشمل معادلة الأحماض المنفردة أو المتكونة من التحلل المائي للأملاح الناتجة من تفاعل قواعد ضعيفة وأحماض قوية مع قواعد قياسية وهو ما يسمى بالطريقة القلوية **Alkalimetry** وهكذا فإن هذه التفاعلات في الأصل تعني إتحاد أيونات الهيدروجين بأيونات الهيدروكسيل وهو ما يعبر عنه أو ينطبق عليه التفاعل العام :



وفي حالة التعادل وعند نقطة انتهاء التفاعل التي يظهرها الدليل يكون pH المحلول مساوياً 7 . أما في غير هذه الحالة فإن زيادة تركيز OH^- في المحلول تعني أن pH المحلول < 7 في حين زيادة تركيز H^+ في المحلول تعني أن pH المحلول > 7 .
إن قيمة pH المحلول عند نقطة انتهاء التفاعل تعتمد من حيث الأساس على طبيعة وتركيز محاليل المواد المتفاعلة . فحين يسمح محلول حامضي قوي مع محلول قاعدة قوية كما في التفاعل الآتي :



2- طرق التحليل الحجمي بالترسيب : Precipitation Reaction Methods

هي تفاعلات يعتمد انتهاء التفاعل فيها على إتمام ترسيب المادة . وفي أغلب الأحيان يكون الراسب المتكون بسيطاً يعتمد على أنواعه على الأيونات المتفاعلة التي هي ليست أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل مثل ما يحدث عند معايرة نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم .



وقد يتفاعل الراسب بعد تكوينه مع المادة المرسبة مكوناً أيونات معقدة كما يحدث عندما يترسب سيانيد الفضة الأبيض اللون من معايرة نترات الفضة مع سيانيد البوتاسيوم . إذ يذوب سيانيد الفضة في وفر من سيانيد البوتاسيوم مكوناً سيانيد الفضة البوتاسيومي .



وفي جميع هذه التفاعلات لا تعاني الأيونات المتحدة لتكوين الرواسب من أي تغيير في تكافؤاتها . ولأن نترات الفضة تستعمل مرسباً في أهم عمليات الترسيب في التحليل الحجمي ، لذلك سميت هذه باسم عمليات التحليل الفضي **Argentimetric processes** ومن أمثلة هذه العمليات تقدير الهاليدات بترسيبها على صورة هاليدات

الفضة ، وذلك بمعايرة محاليل قياسية لنترات الفضة مع محاليل الهاليدات المعينة بوجود الدليل المناسب .

ويمكن أن تتم هذه التقديرات بطريقتين :

أ- الطرق المباشرة : Direct methods

وهي عمليات المعايرة التي يتم بموجبها إضافة محلول نترات الفضة - المعايير titrant إلى المحلول المجهول لحين الوصول إلى نقطة انتهاء التفاعل . وتشمل الطرق المعروفة الآتية :

1- طريقة موهر : Mohr's method

ويكثر استعمالها لمعايرة أيوني الكلوريد والبروميد بمحلول قياسي من نترات الفضة واستعمال كرومات البوتاسيوم كدليل . ويستند في استعمال هذا الدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل على تكوين راسب آخر ذي لون يتميز من لون الراسب الأصلي . كما يجب أن يراعى في استعمال الدليل حموضة الوسط الذي يتم فيه التفاعل ويفضل أن تكون قيمة pH المحلول بين 7 - 10 .

2- طريقة فاجان : Fajan's method

وهي طريقة معايرة مباشرة تعتمد على إضافة دلائل الامتزاز Adsorption Indicators ، تعطي لوناً مميزاً لسطح الراسب ، ويشير اختفاء لونه أو ظهوره إلى نقطة انتهاء التفاعل . ومن الدلائل المستعملة في طريقة فاجان ، الصبغة العضوية المعروفة باسم الفلوريسين fluorescein .

ب- الطرق غير المباشرة : Indirect methods

وهي الطرق التي تعتمد على تكوين المعقدات الملونة وتشمل طريقة واحدة هي طريقة فولهارد Volhard's method التي يستعمل فيها محلول ثايوسيانات البوتاسيوم ، أو الأمونيوم القياسي في معايرة أيون الفضة باستعمال ملح حديدك في

وسط حامضي قوي منها لتحلل مركبات الحديدك المستعملة بوصفها دليلاً في عملية المعايرة هذه ؛ لأنه يكون لوناً أحمر مع أي من الثايوسيانات .



وتستعمل نفس المحاليل القياسية من نترات الفضة والثايوسيانات في تقدير البروميد واليوديد والميانييد والفضة .

وتتم الطريقة غير المباشرة هذه لتعيين الهاليدات بإضافة زيادة عن الحجم المطلوب من محلول نترات الفضة القياسي ومن ثم تستخدم (المعايرة العكسية Back titration) مع محلول الثايوسيانات القياسي لتعيين كمية الزيادة من محلول نترات الفضة المضافة .

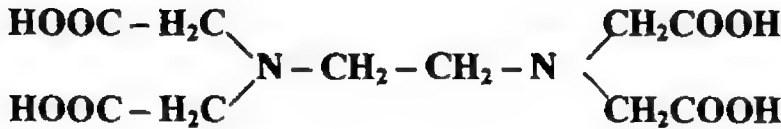
3- طرق التحليل الحجمي بتكوين المعقدات :

Complex methods based on complex formation Reaction

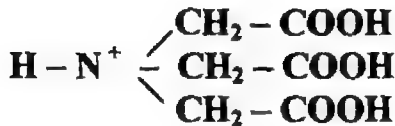
يستفاد من الأيونات أو الجزيئات المحتوية علي زوج واحد من الالكترونات المنفردة الأيونات . كجزيئات الماء والأمونيا وأيونات الكلوريد القابلة لتكون رابطة بين الجزيئات أو الأيونات والأيونات الفلزية المستقبلية لهذه الالكترونات مكونة معقدات تناسقية . تكون فيها نسب الأيونات المترابطة متفاوتة اعتماداً علي الارتباط التناسقي الذي تحكمه الأعداد الثابتة من الروابط التناسقية . واستناداً لهذه النسب يمكن تقدير عدد كبير من أيونات الفلزات بمعايرتها مع كاشف تعاضدي لتكوين معقدات تعضدية أو مخلبية Chelates قابلة للذوبان في الماء وتتشأ من تفاعلات أيونات الفلزات والكاشف الذي قد يحتوي علي مجموعتين واهبتين أو أكثر فيسمى ثنائي الترابط bidentate أو ثلاثي الترابط tridentate .

ومن الكواشف الشائعة الاستعمال في التحليل الكمي لتكوين المعقدات المخلبية التي أحدثت تطوراً سريعاً إضافة إلى دقة النتائج العملية ما يأتي :

أ- الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك الذي يرمز له EDTA .



ب- نتريلو ثلاثي حامض الخليك Nitritotriacetic acid ويرمز له بـ NTA أو NITA .



4- طرق التحليل الحجمي بقياس الأكسدة والاختزال :

Oxidimetry and Reductimetry :

إن التفاعلات في هذا التحليل تختلف عن غيرها بكونها دوماً مصحوبة بتغير في التكافؤ أي : بانتقال الإلكترونات إذ تكون المواد المتفاعلة مانحة للإلكترونات فتسمى بالعامل المختزل **Reducing Agent** - تفقد إلكتروناتها - أو المكتسبة للإلكترونات فتسمى بالعامل المؤكسد **Oxidizing Agent** وبناء على ذلك فيجب أن يتضمن كل من تفاعلات التأكسد - الاختزال نصف تفاعل **Half Reaction** أحدهما تفقد فيه الإلكترونات من المادة ، وهو ما يسمى بعملية التأكسد ، والتفاعل النصف الثاني هو الذي تكتسب فيه المادة الإلكترونات وهو ما يسمى بعملية الاختزال . كما أن نسبة الأوزان الجزيئية للمادة المؤكسدة في التفاعل إلى الأوزان الجزيئية للمادة المختزلة فيه هي كنسبة عدد الإلكترونات المكتسبة إلى عدد الإلكترونات المفقودة لهذه المواد .

ويمكن أن يمثل لذلك باختزال كلوريد الحديدك بواسطة كلوريد القصديروز بما يأتي :



ف نجد أن أيون الحديدك قد اكتسب الكترونات ولذا تم اختزاله . أما أيون القصديروز فقد إلكترونين ، وبذلك تمت أكسدته إلى أيون القصديريك . وبمراعاة النسب فإنه يلزمنا أيونات من أيونات الحديدك لأكسدة أيون واحد من أيونات القصديروز .

ومع أن تفاعل العوامل المؤكسدة القوية والعوامل المختزلة القوية تفاعلات تامة وصالحة للتحليل الحجمي فإن قسماً من تفاعلات التأكسد - الاختزال لا تصلح للتحليل الحجمي بإعتبارها تفاعلات عكسية غير تامة وهو ما يحدث عند تفاعل عامل مؤكسد ضعيف مع عامل مختزل ضعيف .

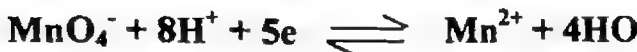
وتشمل أهم هذه التفاعلات ما يأتي :

1- تفاعلات برمنجنات البوتاسيوم :

يستعمل محلولها في التحليل الحجمي بوصفه عاملاً مؤكسداً إلا أن نسبة الأوكسجين الفعال الذي ينطلق منها يعتمد علي الوسط الذي يتم فيه التفاعل ففي كما يلي :

أ- الوسط الحامضي :-

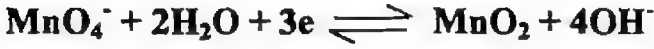
تتفاعل البرمنجنات مع العامل المختزل بوجود الحامض المخفف علي حسب ما يعبر عنه نصف التفاعل بما يأتي :



ويظهر في هذا التفاعل عدد تأكسد المنجنيز في أثناء التفاعل بأن الوزن المكافئ للبرمنجنات يساوي 1 / 5 صيغتها الجزيئية وهذه هي أكثر الحالات استخداماً في التحليل الحجمي .

ب- في الوسط القاعدي الضعيف :-

مثل كاربونات الصوديوم يمكن التعبير عن التفاعل بما يأتي :



والوزن المكافئ الجرامي هنا يساوي 3/1 الوزن الجزيئي الجرامي .

إن برمنجنات البوتاسيوم وتتميز بكون محلولها عاملاً مؤكسداً قوياً غير أنها ليست جيدة بوصفها مادة أولية للتحليل إذ يصعب تجهيزها نقيّة خالية من MnO_2 ، وتتأثر بالشوائب العضوية وغيرها مما يتصل بها من الماء أو الأتية بسبب قوة أكسنتها فتختزل إلى MnO_2 الذي ينشط بدوره للعمل بوصفه وسيطاً لانحلال البرمنجنات في المحلول انحلالاً ذاتياً ، ولذلك وجب مراعاة النظافة القصوي في الأتية المستخدمة لحفظ المحاليل القياسية . ولا يتطلب استخدامها في المعايرة استعمال أي دليل للاهتداء إلى نقطة انتهاء التفاعل إذ يختفي لون محلول البرمنجنات عند زيادته تدريجياً من السحاحة على محلول العامل المختزل في الوسط ودرجة الحرارة المناسبين .

2- تفاعلات ثنائي كرومات البوتاسيوم : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

تعتبر ثنائي كرومات البوتاسيوم من العوامل المؤكسدة القوية التي تتميز عن برمنجنات البوتاسيوم في التحليل الحجمي بأنه من الممكن تجهيزها بدرجة عالية من النقاوة ومحاليلها ثابتة لا تتأثر بالشوائب العضوية المختزلة فهي مادة جيدة أولية للتحليل . كما أن محلولها لا يتأثر بحامض الهيدروكلوريك مادام المخلوط بارداً لا يتعدى قوة الحامض 2 عياري وعندها تكون محاليل هذه المادة أفضل لتقدير الحديد في معاونة بإذابة عينات من هذه المعادن في HCl ويختزل الحديد فيهما إلى حديدوز بواسطة كلوريد القصديروز .

ويتم الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل باستعمال ثنائي كرومات البوتاسيوم عند إضافته محلول العامل المختزل في وسط حامضي الكبريتيك والهيدروكلوريك . تتميز الكرومات بزوال لونها البرتقالي وتجمع لون كبريتات أو كلوريد الكروميك المائل

للخضرة في الخليط . وبمجرد تخطي نقطة انتهاء التفاعل يصبح اللون الناتج خليطاً من هذين اللونين . وفي مثل هذا التحول يصعب إيجاد نقطة انتهاء التفاعل بلا استخدام الدليل المناسب للاهتمام إليها بأحدي الطريقتين :

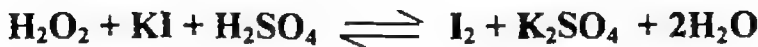
أ- استخدام مركبات عضوية عطرية (أروماتية) بوصفها دلائل داخلية مثل ثنائي فنيـل أمين **Diphenylamine** أو فنيـل أنيلين **Phenyl aniline** إذ نحصل على لون أرجواني أو بنفسجي قائم مائل للزرقة ثابت عند الرج .

ب- استخدام محلول سيانيد البوتاسيوم الحديديكي $K_3Fe(N)_6$ بوصفه دليلاً خارجياً يتفاعل مع محلول الحديد الحديوزي إذ يتكون راسب أزرق من حديدي سيانيد الحديوز .



3- التفاعلات المشتملة على اليود : Iodimetry

تعرف عملية تقدير العوامل المختزلة القوية والضعيفة عند معايرتها مع محلول قياسي لليود باسم القياس اليودي أو القياس باليود **Iodimetry** - أما تقدير العوامل المؤكسدة فيتضمن إضافة مقدار كاف من يوديد البوتاسيوم أو الصوديوم علي مقدار معين من محلول العامل المؤكسد فتزيد كمية اليوديد المضافة عما يلزم لتتام اختزال العامل المؤكسد كما في المعادلة :



ويُقاس اليود المنفصل مذاباً في الزائد من اليوديد بمحول قياسي لعامل مختزل مناسب من بين العوامل المختزلة كثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. ومن العوامل المؤكسدة التي يجري تقديرها بهذه الطريقة :

- 1- كبريتات النحاسيك CuSO_4
- 2- كلورات البوتاسيوم KClO_3
- 3- ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 4- برمنكانات البوتاسيوم KMnO_4

أما المواد المختزلة فمن أمثلتها :

- 1- أوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 2- حامض الأوكزاليك $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3- كبريتات الحديدوز FeSO_4
- 4- كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 5- ثيوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 6- مركبات القصديروز Sn^{2+} .

ويستعمل محلول النشاء الذائب **Soluble starch** بوصفه دليلاً داخلياً عن نقطة انتهاء التفاعل عند معايرة محلول اليود بمحلول مختزل ويضاف إليه من السحاحة فيزول لون النشاء الأزرق الناتج من تفاعله مع اليود شيئاً فشيئاً بإضافة المحلول المختزل حتى تمام المعايرة . أو يستخدم بدلاً من النشاء رابع كلوريد الكربون الذي يذيب اليود مكوناً محلولاً بنفسجياً واضحاً ولو بوجود نسب ضئيلة جداً منه .

وفي عملية المعايرة باستخدام CCl_4 يوضع محلول اليود مع ما يكفي من يوديد البوتاسيوم في ورق محكم السد ويضاف إليه 5 - 10 مل من CCl_4 فيرسب هذا القدر من السائل في قاع الإناء طبقة بنفسجية محملة باليود . ثم تبدأ المعايرة بإضافة محلول المادة المختزلة من السحاحة مع الرج فيختفي لون الطبقة العضوية تدريجياً حتى إذا ما خف اللون كثيراً تضاف قطرات المحلول من السحاحة قطرة قطرة مع سد الدورق ورج المخلوط عقب كل إضافة حتى تكفي قطرة تريل من الدليل في قاع المخلوط دلالة على تمام التفاعل .

الكشف عن نقاط التكافؤ : Detection of Equivalence Points

تعرف نقطة تكافؤ المعايرة أنها النقطة التي يضاف فيها حجم من محلول المعايرة علي حجم معين من محلول المادة التي يراد معايرتها بشرط أن يحتوي حجم محلول المعايرة علي كمية منه تكافئ كيميائياً المادة المراد معايرتها أي : أنها النقطة التي يكون فيها :

عدد المليمكافئات لمحلول المعايرة = عدد المليمكافئات للمادة المراد معايرتها :

$$\text{meq titrand} = \text{meq titrant}$$

ويطلب اكتشاف نقطة التكافؤ حدوث تبدل فيزيائي ملحوظ بصورة جيدة نشعرنا بالوصول إلي هذه النقطة أو قريباً جداً منها . وعامة فإن هذا التبدل الفيزيائي هو تبدل حاد في لون مادة - صبغة تعرف بالدليل Indicator تضاف إلي محلول المادة المراد معايرتها بكمية قليلة قبل بدء المعايرة في إثباته أو قبل نهايته بقليل ومن الواضح أن الدليل يجب أن ينتقي بعناية بشرط أن يعطي تبدلاً حاداً في اللون عند نقطة التكافؤ أو قريباً جداً منها فيكون الخطأ مهملأ أو صغيراً جداً بقدر الإمكان . وتسمى النقطة بنقطة الانتهاء End point .

ويسمي أي فرق بين الحجم المطلوب للوصول إلي نقطة التكافؤ والحجم المطلوب للوصول إلي نقطة الانتهاء (أي حدوث تبدل اللون) بالخطأ العياري أو خطأ نقطة الانتهاء . وكلما كان هذا الفرق صغيراً جداً أي : كلما كان الخطأ صغيراً جداً كلما كان الدليل المستعمل أفضل .

وهناك الكثير من المعيارات يستخدم بدلاً من الدليل العياني اللوني جهاز يقوم بقياس أو اكتشاف عدد من التغيرات الفيزيائية التي تدل علي نقطة التكافؤ . ومن هذه الصفات العزق في الجهد بين قطبين مغموسين في المحلول والتوصيلة الكهربائية

للمحلول ومعامل الانكسار أو درجة الحرارة وكمية امتصاص الضوء المار خلال المحلول وغيرها من الخواص الكهربائية والضوئية والفيزيائية الأخرى .

ولابد أن يكون الدليل المختار قادراً علي أن يعاني تبديلاً عكسياً بما يسمح إجراء المعايرة بأي من المتفاعلين ، ونعني : عند جعل أي منها محلولاً للمعايرة .

ويمكن الكشف عن نقطة التكافؤ لكل نوع من التفاعل الكيميائي الذي يحدث في إثباته المعايرة يمكن الكشف عنها بعدة طرق وأحياناً بعدة أنواع مختلفة من تفاعلات الدلائل . وسنوضحها باختصار فيما يأتي :

أولاً : الكشف عن نقطة التكافؤ للمعايرات الترسيبية :-

مع أن عملية الترسيب تستعمل لأغراض الفصل والتحليل الكمي الوزني فإنه توجد طرق حجمية كثيرة تعتمد علي التفاعلات الترسيبية . ولتقدير نقطة انتهاء التفاعل تستعمل عدة أنواع من الدلائل في المعايرات الترسيبية منها :

أ- تكوين راسب ملون :

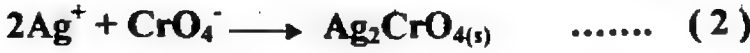
يمكن تمثيل ذلك بطريقة " مور " لتقدير الكلوريد **Mohr's Method** حيث تجري المعايرة في محيط متعادل مع استعمال دليل ملون نموذجي - كرومات البوتاسيوم يسحح محلول الكلوريد الذي أضيفت إليه بضع قطرات من أيونات الكرومات بواسطة محلول نترات الفضة $AgNO_3$. ويمثل تفاعل المعايرة بما يأتي :



أما المركبان اللذان يترسبان منهما كلوريد الفضة وكرومات الفضة الذي حاصل إذابته 1.7×10^{-12} مثال ذلك معايرة محلولين تركيز كل منهما 0.1 N لكلوريد الصوديوم ونترات الفضة بوجود ملليمترات قليلة من محلول كرومات

البوتاسيوم المخفف ولأن كلوريد الفضة هو الأقل ذوباناً - حاصل الإذابة 1.2×10^{-10} إلى جانب ذلك فإن تركيز أيون الكلوريد في البداية يكون عالياً . فإن كلوريد الفضة سيترسب أولاً .

وتفاعل الدليل مع كمية قليلة زائدة من أيون الفضة وأيون الكرومات كما في التفاعل :



سيؤدي إلى ظهور راسب أحمر من كرومات الفضة يدل على الوصول إلى نقطة الانتهاء واجتيازها بقليل . وعند بدء ترسيب كرومات الفضة يكون مركباً الكلوريد في (1) والكرومات في (2) في حالة اتزان كما يأتي :

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}] = 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

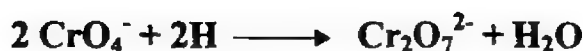
$$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{\sqrt{1.7 \times 10^{-12}}} = 9.2 \times 10^{-5}$$

$$10^{-5} \times 1.1 = \sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}} = [\text{Cl}^-] \text{ عند نقطة التعادل}$$

ولكي ترسب كرومات الفضة فإن تركيز أيونات الكرومات لابد أن يساوي

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \frac{\text{Cl}^-}{9.2 \times 10^{-5}} = 2 \frac{1.1 \times 10^{-5}}{9.2 \times 10^{-5}} = 1.4 \times 10^{-2}$$

وعملية المعايرة يجب أن تتم في محلول متعادل أو ضعيف القاعدية المحلول يتراوح بين 6 - 10 يعمل دليل التفاعل - الكرومات في هذا المحيط فقط ؛ لأن pH المحلول إن كان أقل من 6 فإن تركيز أيون الهيدروجين يكون عالياً لدرجة تكفي لاختزال تركيز أيونات الكرومات حسب المعايرة التالية :



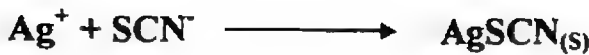
أي أن أيون الفضة لا يترسب حتي لا يكون راسباً مع أيون ثنائي الكرومات . وبهذا يتسبب اختزال تركيز أيون الكرومات في زيادة خطأ نقطة النهاية وفي وسط له pH قيمتها 10 أو أكثر يتفاعل أيون الفضة كما يلي :



إن تكون راسب $\text{Ag}(\text{OH})$ الأسود يميل إلي اختفاء اللون الأحمر لراسب Ag_2CrO_4 فضلاً عن أنه يسحب Ag^+ من محلول المعايرة مما يسبب خطأ بيناً في حجم محلول المعايرة الحقيقي المطلوب للتفاعل مع الكلوريد . كما أن وجود أي أيون يتفاعل مع Ag^+ سوف يتداخل . ولذا يجب أن تكون هذه الأيونات غير موجودة في المحلول المراد معايرته ومن هذه الأيونات غير موجودة في المحلول المراد معايرته . ومن هذه الأيونات S^{2-} , SCN^- , I^- , Br^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

1- دليل المعقد الملون :

يستخدم دليل المعقد الملون عند معايرة الفضة بطريقة فولهارد Volhard إذ تعاير أيونات الفضة بوجود حامض النتريك المخفف مع محلول معروف التركيز من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN أو ثيوسيانات الأمونيوم NH_4SCN وفي هذه الحالة يستعمل أيون الحديدك دليلاً ويكون تفاعل المعايرة هو الآتي :



وتفاعل الدليل



ولقد وجد أن أيون معقد FeSCN^{2+} يكون أحمر اللون أو برتقاليا في المحاليل المخففة . ويضمن نجاح هذا التفاعل فقط في محلول له pH منخفضة فإن كان تركيز أيون الهيدروجين أقل من 1×10^{-3} مول فإن أيون الحديد Fe^{3+} سيتفاعل مع الماء ويتسبب على شكل هيدروكسيد الحديد كما بالمعادلة التالية :



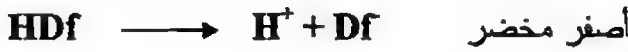
ويمكن منع هذا التفاعل وذلك بأن يكون المحلول حامضياً بقيمة pH مساوية إلى 3 أو أقل . وباستعمال حامض النتريك يجب الانتباه إلى عدم إضافة كمية كبيرة منه لأن SCN^- سيتأكسد إلى كبريت ونواتج أخرى .

2- الدلائل الامتزازية

هذه الدلائل تتميز بكونها مركبات عضوية ذات جزيئات معقدة تعاني تبديلاً في لونها بوصفها نتيجة تغير بنائي طفيف يحدث عندما تمتص هذه الجزيئات على سطح الراسب ذي الدقائق الغروية . ولأن الدلائل هي أحماض أو قواعد ضعيفة تتأين لتعطي إما أيونات دليل سالبة وأيون الهيدروجين أو أيونات دليل موجبة وأيونات الهيدروكسيل ، فإن أيونات الدليل تنفر من الدقائق الغروية للراسب إذا كانت تحمل نفس شحنتها وتتجذب إليها وتمتز على سطحها إذا كانت لها شحنة معاكسة .

وهذه الدلائل إما أن تكون أصباغاً حامضية مثل دليل ثنائي كلورفلوريسين $\text{Dichlorofluorescein}$ التي تستعمل دليل إمتزاز في معايرة أيون الكلوريد بواسطة نترات الفضة وتسمى الطريقة معايرة فاجان Fajan's titration وتسمى الدلائل من هذا النوع بالدلائل الامتزازية أو الأخصاصية . ولليل ثنائي كلورفلوريسين

حامض ضعيف يعطي في المحلول لوناً أصفر _ مخضراً هو لون أيونات ثنائي كلورفلورسين وأيونات الهيدروجين فإذا ما مثلنا الحامض _ ثنائي كلورفلوريسين - الضعيف بـ Hdf فإن تفككه يكون كما بالمعادلة التالية :



عند معايرة بعض الأيونات السالبة مثل Cl^- بأيون موجب مثل Ag^+ فإن دقائق الراسب المتكون $AgCl$ التي تكون ذات حجوم غروية تمتز بقوة من المحلول . فعند بدء المعايرة تكون أيونات الكلوريد هي الغالبة في المحلول الراسب المتكون ، لأن أيونات الكلوريد لم تتفاعل بعد . ولهذا فإن تركيزها أكثر من أيونات الفضة ، ولذلك تمتز أيونات الكلوريد لم تتفاعل بعد . ولهذا فإن تركيزها أكثر من أيونات الفضة ، ولذلك تمتز أيونات الكلوريد بقوة علي سطح الراسب من بين جميع الأيونات في المحلول وهذا يجعل دقائق $AgCl$ ذات شحنة سالبة تنفر من أيونات Df^- السالبة . وبعد أن يجتاز التفاعل نقطة التكافؤ بقليل جداً فإن أيونات الفضة Ag^+ عند ذلك تكون هي الغالبة في المحلول ولذلك فإنها تمتز علي سطح الراسب معطية له شحنة موجبة ، ولذا فإن أيونات Df^- السالبة الصفراء - المخضرة اللون ستجذب إلي الراسب وتمتز علي سطحه ، لأن قوي الجذب كبيرة لدرجة تسبب تشويهاً قليلاً في Df^- فيبدوا لونها أحمر وردياً . ويدل هذا التبدل في اللون علي الوصول إلي نقطة التكافؤ واجتيازها قليلاً .

ولكي ينجح الدليل الامتزازي في أداء عمله فإن من الأفضل أن تبقى دقائق الراسب في الحالة الغروية لأطول مدة ممكنة . وتزداد مادة غروية مثل الديكسترين إلي المحلول المراد معايرته ليساعد علي تقليل معدل نمو البلورات وتكتلها إلي أن يكمل المعايرة . وهذه الدلائل الامتزازية ممتازة لتعاير كميات صغيرة من أيونات العناصر بشرط أن تكون تراكيز الأيونات المتداخلة صغيرة جداً . أما عند معايرة الكميات الكبيرة من الأيونات فإنه يصعب رؤية نقطة النهاية .

3- مقياس فرق الجهد : Potentiometer

عند وجود أقطاب ملائمة يستعمل جهاز فرق الجهد للكشف عن نقطة التكافؤ وبإخطاء نقطة نهاية من الممكن تجاوزها وإهمالها . ويستعمل الجهاز في تعيين نقطة التكافؤ عملياً لكل التفاعلات العيارية (التعادل - الأكسدة والاختزال) ، فضلاً عن بعض العيارية الترسيبية . ويستعمل الجهاز في العيارية الترسيبية في حالة معايرة محلول يحتوي على الكلوريد مثلاً مع قياس نترات الفضة وذلك بربط مقياس فرق الجهد إلى قطب الفضة **Silver electrode** وقطب زجاجي مرجع **glass reference electrode** ثم الأقطاب في محلول الكلوريد ويقرأ فرق الجهد بين القطبين ثم تبدأ بإضافة أجزاء من محلول $AgNO_3$ وتقرأ الفولتية وحجم المحلول المضاف في كل مرة بعد الإضافة إلى أن تنتهي العيارية . ترسم قيم الفولتية مقابل الحجم المضاف في كل مرة وتستخرج النقطة ذات الميل الأعظم **greater slope** على المنحني فتكون هي نقطة التكافؤ .

وهناك طرق قليلة الاستعمال عملياً ومنها : طرق التعكير التي يتخذ ظهور التعكير فيها أحياناً دليلاً لانتهاى التفاعل كما في معايرة السيانيد مع محاليل الفضة إذ يتكون المعقد غير الذائب لمركب سيانيد الفضة الفضي $Ag[Ag(CN)_2]$. فضلاً عن طريقة توقف الراسب وطريقة النقطة الواضحة .

حساب خطأ نقطة النهاية في العيارية الترسيبية :

يمكن حساب خطأ نقطة النهاية أو خطأ المعايرة عند تعيين الكلوريد بطريقة مور والتقليل منه سلفاً إذا ما عرفنا ثابت حاصل الإذابة لكل من $AgCl$ و Ag_2CrO_4 وتركيز أيون الكرومات CrO_4^{2-} - النليل - وحجم المحلول النهائي عند نقطة الانتهاى . ولحساب الخطأ مثلاً للمعايرة التي يكون فيه الحجم المستعمل عند نقطة النهاية 100 مل واستعمل فيه 1 مل من محلول K_2CrO_4 % بوصفه دليلاً أي : أن تركيز أيون الكرومات يساوي 0.0026 وتركيز المحلول القياسي لـ $AgNO_3$ يساوي 0.1 عياري .

نقوم بالخطوات التالية :

1- نحسب أولاً $[Ag^+]$ المطلوب لإشباع 100 مل من المحلول بوجود Ag_2CrO_4 ،
 علماً بأن :

$$3.4 \times 10^{-12} = K_{sp} \quad , \quad 2.6 \times 10^{-3} = [CrO_4]$$

$$3.4 \times 10^{-12} = [Ag^+] [CrO_4] = K_{spAg_2CrO_4}$$

$$3.4 \times 10^{-12} = (2.6 \times 10^{-3}) [Ag^+]^2$$

$$3.62 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر} = \frac{3.4 \times 10^{-12}}{2.6 \times 10^{-3}} = [Ag^+]^2$$

3- ويمكن حساب $[Cl^-]$ اللازم لإشباع المحلول بـ $AgCl$ الذي له K_{sp} -
 1.82×10^{-10} علماً بأن قيمة $[Ag^+]$ لإشباع المحلول بـ Ag_2CrO_4 عند
 نقطة النهاية كما حسبناها في (1) تساوي 3.62×10^{-5} كما يأتي :

$$K_{spAgCl} = [Ag^+] [Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{3.62 \times 10^{-5}} = 5.01 \times 10^{-6} \text{ مول / لتر}$$

3- أن قيمة $[Ag^+]$ عند نقطة التكافؤ المضبوط إذ $[Ag^+] = [Cl^-]$ هي

$$[Cl^-] [Ag^+] = 10.82^{-10}$$

$$1.35 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

ولذلك فإنه لغرض الحصول علي تركيز من $[Ag^+]$ قيمته 3.62×10^{-5} بدلاً من
 1.35×10^{-5}

لترسيب $[Cl^-]$ على شكل $AgCl$ وخفض $[Cl^-]$ من 1.35×10^{-5} إلى 5.01×10^{-6} يتطلب :

$$3.62 \times 10^{-5} - 5.01 \times 10^{-5} = 3.12 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

ولحساب حجم $AgNO_3$ 0.1 عياري المكافئ إلى 3.12×10^{-5} مول / لتر في 100 مل من المحلول

$$\text{فإن } 100 \times 3.12 \times 10^{-5} = 2 \times 0.1$$

$$\text{حجم } V = \frac{3.12 \times 10^{-2}}{0.1}$$

$$= 3.12 \times 10^{-2}$$

$$= 0.0312 \text{ مل}$$

ومن الواضح أن هذا ليس خطأ تصحيحاً كبيراً .

ثانياً : المعايرات التعادلية :

من الممكن تطبيق حسابات مماثلة لما سبق آنفاً ، على المعايرات التعادلية . غير أن الفرق سيتناول تعيين الأوزان المكافئة للحوامض والقواعد التي يتم حسابها على وفق الأسس التي تحدثنا عنها سابقاً فالصيغة الجزيئية من HCl مثلاً مولاً من أيون الهيدروجين . فإن :

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{36.5}{1} = 36.5$$

أما في حالة H_2SO_4 الذي تعطي صيغته مولين من أيون الهيدروجين ، فإن :

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{98}{2} = 49$$

وعلي نفس المنوال فإن الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم $= \frac{40}{1} = 40$

والوزن المكافئ لهيدروكسيد الباريوم $= \frac{171.4}{2} = 85.7$

أما الأوزان المكافئة للأحماض المتعددة المكافئ مثل H_3PO_4 فإن الوزن المكافئ يعتمد علي قيمة الـ pH التي يقاس عندها الوزن المكافئ .

"أمثلة محلولة"

مثال (1)

ما عدد جرامات كلوريد الصوديوم الموجودة (أو اللازمة لتحضير) 500 مللتر
علماً أن تركيزه يبلغ (w / v) 0.85 %
الحل :

$$g = \% \frac{g}{100 \text{ ml}} \times \text{volume (ml)}$$

$$= \frac{0.85 \text{ g}}{100 \text{ ml}} \times 500 \text{ ml} = 4.25 \text{ g}$$

مثال (2)

لتر واحد محلول يحتوي علي جلوكوز بتركيز (w/ v) % ما عدد جرامات
الجلوكوز الموجودة فيه ؟
الحل :

$$g = \frac{5.0 \text{ g}}{100 \text{ ml}} \times 1000 \text{ ml} = 50 \text{ g}$$

مثال (3)

جالون واحد 3800 ml يحتوي علي 10 ppm كحول أيثيلي ما عدد مليجرامات
الكحول الأيثيلي الموجود في هذا المحلول ؟
الحل :

$$mg = ppm \left(\frac{mg}{1000 \text{ ml}} \right) \times ml$$

$$= \frac{10 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \times 3800 \text{ ml} = 38 \text{ mg}$$

مثال (4)

ما عدد الجرامات اللازمة من كلوريد الصوديوم لتحضير محلول يحتوي
100 ppm صوديوم في حجم يبلغ 250 مليلتر علماً أن الوزن الذري :
 $Cl = 35.5$, $Na = 23$

$$100 \text{ ppm} = 100 \text{ mg / L}$$

الحل :

$$100 \text{ ppm Na} = 0.1 \text{ g / L} = 0.1 \times \frac{250}{1000} = 0.025 \text{ g / 250 ml}$$

Na	NaCl
23	58.5
0.025	X

$$X = \frac{0.025 \times 58.5}{23} = 0.0636 \text{ g NaCl}$$

ملحوظة :

المذاب بالجرامات الموجود في 100 جرام من المحلول هي النسبة المئوية الوزنية ،
أما النسبة المئوية الحجمية أنها عدد مليلترات المذاب الموجود في 100 مللتر من
المحلول :

وزن المذاب (g)

$$\% (W / W) = \frac{\text{وزن المذاب (g)}}{\text{وزن المحلول (g)}} \times 100$$

وزن المحلول (g)

وزن المذاب (ml)

$$\% (V / V) = \frac{\text{وزن المذاب (ml)}}{\text{وزن المحلول (ml)}} \times 100$$

وزن المحلول (ml)

مثال (5)

عبر عن التركيز بالنسبة المئوية الوزنية لمحلول يزن 200 جرام ويحتوي على 25 جرام كبريتات الصوديوم .

الحل :

$$\% (W / W) = \frac{25}{200} \times 100 \% = 2.5 \% (W / W)$$

مثال (6)

احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول تم تحضيره بإذابة 5 جرام نترات الفضة في 100 مليلتر من الماء . بافتراض أن كثافة الماء = 1 .

الحل :

$$\text{وزن المنيب} = 100 \text{ ml} \times 1 \text{ g / ml} = 100 \text{ g}$$

$$\text{وزن المحلول} = 100 \text{ g منيب} + 2 \text{ g AgNO}_3$$

$$= 105$$

$$\% (W / W) = \frac{5}{105} \times 100 \% = 4.76 \% (W / W)$$

مثال (7)

احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول تم تحضيره بإضافة 50 ملتر ميثانول إلى 200 مليلتر ماء على فرض أن الحجمين يمكن جمعها .

الحل :

$$\text{حجم المحلول} = 50 + 200 = 250 \text{ ml}$$

$$\% (V / V) = \frac{50}{250} \times 100 \% = 20 \% (V / V)$$

مثال (8)

ما هي حجوم حامض الخليك المركز والماء الذي يمكن استخدامها لتحضير 300 ملليمتر من محلول بنسبة 1 : 5 ؟

الحل :

حجم الحامض المستخدم = حجم واحد = 50 ml = 300 / 6

حجم الماء المستخدم 50 x 5 = 250 ml

لتحضير المحلول يضاف 50 مللتر حامض الخليك المركز إلى 250 ملليمتر من الماء .

مثال (9)

محلول حامض الكبريتيك وزنه الجزيئي ($M_w = 98$) يحتوي 4.9 جرام H_2SO_4 في 400 مللتر . احسب التركيز المولاري .

الحل :

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times ml} = \frac{4.9 g \times 1000 (ml / L)}{98 g / mole \times 400 ml} = 0.125 M$$

مثال (10)

ما عدد جرامات نترات الفضة ($M_w = 169.9$) اللازمة لتحضير 500 مللتر محلول تركيزه 0.1250 M .

الحل :

$$G = M_w \times M \times L = 169.9 g / mole \times 0.1250 mole / L \times \frac{500}{1000} L \\ = 10.62 g$$

مثال (11)

احسب التركيز المولاري لمحلول كلوريد الصوديوم (W/V) % 0.85 وزنه الجزيئي 58.4 علماً أن (W/V) % تمثل عدد جرامات كلوريد الصوديوم الموجودة في 100 مللتر من المحلول .

الحل :

$$1\text{L} \text{ يحتوي } 0.85 \text{ g} \times 1000 \text{ ml} / 100 \text{ ml} = 8.5 \text{ g}$$

$$M = \frac{g / L}{M_w} = \frac{8.5 \text{ g}}{58.4 \text{ g}} = 0.146 \text{ M}$$

مثال (12)

ما عدد مليمولات المذاب الموجود في 150 مللتر من ذي تركيز 0.025 M ؟

الحل :

$$m \text{ moles} = m1 \times M = 150 \times 0.025 = 3.75 \text{ mmoles}$$

مثال (13)

ما عدد جرامات كبريتات الصوديوم ($M_w = 142$, $\text{eq wt} = 71$) اللازمة

لتحضير 200 مللتر من محلول ذي تركيز 0.5000 N ؟

الحل :

$$g = \text{eq wt} \times N \times \text{ml} / 1000$$

$$= 71 \text{ g} / \text{eq} \times 0.5000 \text{ eq} / \text{L} \times \frac{200}{1000} \text{ L}$$

$$= 7.100 \text{ g}$$

مثال (14)

احسب عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم ($M_w = 40$, $\text{eq wt} = 40$) الذي

تم تحضيره بعد إذابة 100 جرام من هيدروكسيد الصوديوم بكمية كافية من الماء في محلول حجم 1000 مللتر .

الحل :

$$N = \frac{g \times 1000}{\text{eq wt} \times \text{ml}} = \frac{100 \times 1000}{40 \times 1000} = 2.500 \text{ N}$$

مثال (15)

كيف يمكن تحضير محلول ذي تركيز 0.1 N ومحلول ذي تركيز 0.1 M من حامض الكبريتيك في 250 مللتر علماً أن كثافة الحامض الموجودة في القنية 1.09 جرام / مللتر وإن النسبة المئوية له = 98 % وإن وزنه الجزيئي = 98 ووزنه المكافئ = 49 .

الحل :

في البداية يجب حساب عيارية أو مولارية حامض الكبريتيك الموجود في القنية بالاستعانة بالعلاقتين الرياضيتين المذكورتين في أدناه وبعدئذ يمكننا حساب عدد مللترات الحامض اللازم أخذه من القنية وتخفيفه إلى 250 مللتر بالماء المقطر وبالشكل التالي :

$$N = \frac{10 \times \text{النسبة المئوية} \times \text{الكثافة}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$N = \frac{1.09 \times 98 \times 10}{49} = 21.8\text{ N}$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$21.8 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 1.147\text{ ml}$$

$$M = \frac{10 \times \text{النسبة المئوية} \times \text{الكثافة}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$M = \frac{1.09 \times 98 \times 10}{98} = 10.9\text{ M}$$

$$10.9 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 2.294\text{ ml}$$

مثال (16)

ما مولارية وعيارية محلول حامض الكبريتيك الذي يحتوي علي % 13 حامض ؟ إلى أي حجم يجب تخفيف 100 مللتر من الحامض لكي يصبح المحلول ذا تركيز 1.5 N ؟

علماً أن كثافة الحامض = 1.09 جرام / مللتر
الحل :

$$1\text{L} \text{ 1.09 g يحتوي } 1.09 \times 0.13 = 142 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$1 \text{ mole H}_2\text{SO}_4 = 98.08 \text{ g}$$

$$M = 142 / 98 = 1.45 \text{ M}$$

$$1 \text{ g eq H}_2\text{SO}_4 = \frac{H_2SO_4}{2} = 49 \text{ g}$$

$$N = 142 / 49 = 2.9 \text{ N}$$

$$100 \text{ ml يحتوي } 290 \text{ meq H}_2\text{SO}_4$$

بعد التخفيف x مللتر من 1.5 N تحتوي 290 ملليمكافئ إذن :

$$X \times 1.5 = 290$$

$$X = 193 \text{ ml}$$

مثال (17)

محلول يحتوي 3.30 جرام $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ في 15 مللتر . ما هي عيارية ومولارية المحلول ؟

الحل :

$$M_w \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 286$$

$$\text{Eq wt Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \frac{286}{2} = 143$$

$$N = \frac{g \times 1000}{\text{eq wt} \times \text{ml}} = \frac{3.3 \times 1000}{143 \times 15} = 1.54 \text{ N}$$

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times \text{ml}} = \frac{3.3 \times 1000}{286 \times 15} = 0.77 \text{ M}$$

مثال (18)

ما عدد جرامات نترات الفضة ($M_w = 169.9$) اللازمة لتحضير محلول حجمه 500 مللتر الذي يبلغ معاير الكلوريد له 0.5000 ملجرام ؟ علماً أن الوزن الذري للكلوريد = 35.45 .

الحل :

$$g \text{AgNO}_3 = \frac{169.9 \times 0.5000 \times 500}{35.45 \times 1000} = 1.198 \text{ g}$$

مثال (19)

احسب حجم كاربونات الصوديوم التي تكافئ حمض الهيدروكلوريك ذي تركيز 0.1037 N علماً أن الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم = 53 .

الحل :

$$T = N \text{ (المحلول) } \times \text{eq wt (المتفاعل)}$$

$$= 0.1037 \times 53.00 = 5.4963 \text{ mg / ml}$$

مثال (20)

احسب حجم SO_3 ($M_w = 80.06$) لمحلول كلوريد الباريوم الذي يتم تحضيره بإذابة 24.43 جرام $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_w = 244.3$) في كمية كافية من الماء لتحضير محلول حجمه 1000 مللتر .

الحل :

$$T = \frac{g \text{ (المذاب) } \times \text{eq wt (المتفاعل) } \times 1000}{\text{Eq wt (المذاب) } \times m1 \text{ (المذاب)}}$$

$$= \frac{24.43 \times 40.03 \times 1000}{122.15 \times 1000}$$

$$= 8.006 \text{ mg / ml}$$

مثال (21)

ما عدد ملجرامات Fe_2O_3 الموجودة في عينة خام حديد عندما نتطلب العينة 35.37 مللتر من محلول $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ الذي يبلغ معاير Fe_2O_3 5.000

الحل :

$$\text{Mg (المحلول) } = T \times m1 \text{ (المتفاعل)}$$

$$\text{Mg Fe}_2\text{O}_3 = T \times m1 = 5.000 \times 35.37 = 176.9 \text{ mg}$$

يستخدم المعاير بشكل خاص في مختبرات السيطرة النوعية إذ يتم استخدام نفس الكاشف في نفس خطوات العمل العديد من المرات بيوم واحد . إن قراءة الحجم وتثبيت الأوزان بهذه الطريقة يجعل إنجاز الحسابات بفترة زمنية قصيرة ويجنب الأخطاء .

مثال (22)

محلول يحتوي 5 ملجرام / 100 مللتر يوديد الصوديوم . احسب (1) التركيز

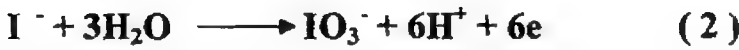
المولاري (2) التركيز العياري في حالة تكوين أيون اليودات (IO_3^-) (3)

التركيز العياري في حالة ترسيب PbI_2

الحل :

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times ml} \quad (1)$$

$$M = \frac{0.005 \times 1000}{14.99 \times 100} = 0.000334 \text{ M} \text{ أو } 3.34 \times 10^{-4} \text{ M}$$



$$\text{eqwt} = \frac{M_w}{6} = \frac{149.9}{6} = 24.98$$

$$N = \frac{g \times 1000}{\text{eq wt} \times ml}$$

$$N = \frac{0.005 \times 1000}{24.98 \times 100} = 0.00200 \text{ N} \text{ أو } 2.00 \times 10^{-3} \text{ N} \quad (3)$$

في حالة ترسيب PbI_2 فإن الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي وذلك لأن مولين من اليوديد تتفاعل مع مكافئين من الرصاص .

$$N = \frac{0.005 \times 1000}{149.9 \times 100} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ N}$$

مثال (23)

احسب التركيز المولاري لمحلول حامض الفوسفوريك الذي يبلغ تركيزه العياري 0.250 N في حالة تكوين أيون الفوسفات .

الحل :

إن تكوين الفوسفات من حامض الفوسفوريك يتطلب تعادل جميع أيونات الهيدروجين الثلاثة لذلك فإن الوزن المكافئ يساوي ثلث الوزن الجزيئي .

$$M = \frac{N}{3} = \frac{0.250}{3} = 0.0833 \text{ M}$$

مثال (24)

احسب التركيز العياري لمحلول حامض الكبريتيك الذي يبلغ تركيزه المولاري 0.100 M في حالة ترسيب كبريتات الباريوم .

الحل :

أن الوزن المكافئ لترسيب الكبريتات يساوي نصف الوزن الجزيئي أو $\frac{H_2SO_4}{2}$ لذلك :

$$N = M \times 2 = 0.100 \times 2 = 0.200 \text{ N}$$

مثال (25)

احسب معايير أكسيد الباريوم لمحلول كلوريد الباريوم ذي تركيز 0.0500 M .
إن مولاً واحداً من كلوريد الباريوم يكون مولاً واحداً من أكسيد الباريوم ، وأن الوزن المكافئ لأوكسيد الباريوم والوزن المكافئ لكلوريد الباريوم يساوي نصف الوزن الجزيئي .

الحل :

$$N = M \times 2 = 0.0500 \times 2 = 0.100 \text{ N}$$

$$T = N \times \text{eqwt} = 0.100 \times \frac{153}{2} = 7.65 \text{ mg / ml}$$

مثال (26)

لحامض الكبريتيك المركز كثافة تبلغ 1.84 جرام / مللتر ويحتوي محلول علي H_2SO_4 96 % (W/W) . احسب التركيز المولاري والتركيز العياري .
الحل :

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{Mw} = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{98} = 18 \text{ M}$$

$$N = \frac{d \times \% \times 10}{eqWt} = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{49.0} = 36 \text{ N}$$

مثال (27)

احسب النسبة المئوية للكلوريد في المجهول عندما تتطلب عينة وزنها 0.4179 جرام إضافة 34.67 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1012 N بطريقة المعايرة المباشر . علماً أن الوزن الذري للكلور = 35.45
الحل :

$$\% Cl^- = \frac{34.67 \times 0.1012 \times 0.03545 \times 100}{0.4179} = 29.77 \%$$

مثال (28)

بطريقة مور استخدم دليل كرومات البوتاسيوم وأن هذا الدليل يجعل نقطة التكافؤ غير متطابقة مع نقطة النهاية . احسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة عندما يتم معايرة 25 مللتر من محلول نترات الفضة ذي التركيز 0.1098 N بطريقة مور باستعمال دليل كرومات البوتاسيوم . في تعيين المحلول الصوري يستوجب 0.12 مللتر من محلول نترات الفضة .
الحل :

$$\% Cl^- = \frac{(33.47 - 0.12) \times 0.1098 \times 0.03545 \times 100}{5.592 (25 / 500)} = 46.43$$

مثال (29)

احسب النسبة المئوية للكلوريد في المجهول عندما يتطلب عينة وزنها 0.3469 جرام معايرة 15.56 مللتر محلول KSCN تبلغ عياريته 0.0509 مع وفر من محلول نترات الفضة يبقى من 25 مللتر محلول ذي تركيز 0.1018 N المضاف إلى العينة .

الحل :

$$\% \text{Cl}^- = \frac{[(25 \times 0.1018) - (15.56 \times 0.0509)] \times 0.03545 \times 100}{0.3469}$$

$$= \frac{(2.545 - 0.792) \times 0.03545 \times 100}{0.3469} = 17.92 \%$$

" أسئلة "

1- محلول يحتوي علي (W/W) % 23.7 من KHSO_4 له كثافة تبلغ 1.15 g/ml
عبر عن التركيز بالطرائق التالية : أ - المولاري ب- العياري للتفاعلات
التي 1- يحدث فيها تعادل 2- يحدث فيها ترسيب BaSO_4 3- يحدث
فيها اختزال SO_4^{2-} إلي S^0 ج- المعايرات التالية : 1- NaOH 2-
 KCl 3- SO_3

2- محلول يحتوي علي (W/W) % 5 NaHCO_3 له كثافة تبلغ 1.04 g/ml
احسب : أ - التركيز المولاري ب- التركيز العياري للتفاعلات التي فيها :
1- القاعدة هي التي تضاف 2- الحامض هو الذي يضاف 3- BaCO_3 هو
الذي يترسب 4- CO_2 هو الذي يتكون 5- NaUO_4 هو الذي يترسب
ج- المعايرات التالية : 1- HCl 2- NaOH 3- CO_2

3- احسب التركيز المولاري والتركيز العياري في تفاعلات التعادل والترسيب لكل
محلول من المحاليل التالية :

- 1) 18.194 g $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / 250 ml
- 2) 4.904 g H_2SO_4 / 200 ml
- 3) 5.207 g BaCl_2 / 500 ml
- 4) 61.08 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 2000 ml
- 5) 8.0423 g AgNO_3 / 500 ml
- 6) 1.714 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ / 333 ml
- 7) 3.155 g $\text{Ba}(\text{O})_2$ / 333 ml

4- احسب التركيز المولاري والتركيز العياري لكل من المحاليل التالية :

- 1) 3.167 % (W / V) NaCl

2) 5.326 % (W / V) BaCl_2

3) 10.0 % (V / V) HCl

4) 25.0 % (V / V) H_2SO_4

5) 25.0 % (W / V) H_2SO_4

6) 5 % (W / V) AgNO_3

5- عبر عن التركيز للمحاليل التالية بطريقة المعايير :

1- معايير الكلوريد لمحلول 0.500 N AgNO_3

2- معايير الكلوريد لمحلول 8.4950 g AgNO_3 في 500 مللتر من الماء .

3- معايير NaCl لمحلول $3.523 \% (\text{W} / \text{V}) \text{ AgNO}_3$

4- معايير Na_2O لمحلول 0.1067 HCl

5- معايير CaCO_3 لمحلول 0.02000 M EDTA

6- معايير CaCl_2 لمحلول EDTA الذي يبلغ معايير CaCO_3 له 1.000

mg / ml

6- احسب العيارية والمولارية ومعايير أوكسيد الفضة ومعايير نترات الفضة لمحلول

يحتوي 4 جرام كلوريد الصوديوم في 100 جرام ماء وله كثافة تبلغ / 1.02 g

. ml

7- ما عدد جرامات كبريتات البوتاسيوم الموجودة في محلول حجمه 50 مللتر

وتركيزه 0.200 N وما عدد مليمولات كبريتات البوتاسيوم .

8- ما هي عيارية محلول هيدروكسيد الأمونيوم التي تبلغ كثافته 0.900 جرام / مللتر

؟ وما عدد مللترات محلول حامض الكبريتيك ذي التركيز 13 N الذي يتم معادلته

بواسطة 15 مللتر هيدروكسيد الأمونيوم ؟ إلى أي حجم يتم تخفيف 250 مللتر

من محلول حامض الكبريتيك ذي التركيز 13 N ليُجعل المحلول الناتج ذي تركيز 5 M ؟ ما هي كثافة حامض الكبريتيك المخفف ؟

9- أن 30 % محلول حامض الفوسفوريك له كثافة تساوي 1.180 جرام / ملتر ما هي عيارية الحامض علي افتراض أن تأثيره مع القاعدة يكون HPO_4^{2-} ؟ وما هو تركيزه المولاري ؟

10 - ما عدد جرامات $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ اللازمة لتحضير محلول ذي تركيز 0.550 N في 500 ملتر ؟ وما هو التركيز المولاري للمحلول ؟ ما عدد ملترات محلول نترات الفضة ذي التركيز 1.00 M اللازمة لترسيب جميع الكلوريد في محلول حجمه 20 ملتر ؟

11- إلي أي حجم يتم تخفيف 50 ملتر من محلول $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ذي التركيز 0.400 N لكي يتم تحضير محلول من هذا الملح تركيزه يساوي 0.0500 M ؟ ما عدد ملترات هيدروكسيد الأمونيوم ذي التركيز 0.200 N اللازمة لترسيب جميع Cr علي شكل $\text{Cr}(\text{OH})_3$ في 20 ملتر من المحلول الأصلي غير المخفف ؟

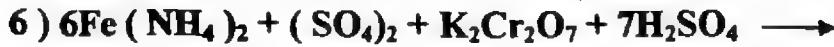
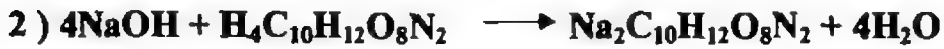
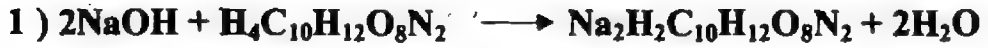
12 إلي أي حجم يجب تخفيف 25 ملتر من محلول حامض الهيدروكلوريك الذي يبلغ كثافته 1.100 جرام / ملتر لكي يصبح المحلول ذا كثافة مقدارها 1.040 / جرام / ملتر ؟

13- محلول يحتوي علي 12 % من $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ذي كثافة 1.04 جرام / ملتر . ما هي عيارية ومولارية المحلول كحامض ؟

14- ما عدد جرامات كاربونات الصوديوم اللازمة لتحضير محلول يحتوي علي 100ppm صوديوم في 500 ملتر ؟

15- ما مولارية محلول كبريتات الألمونيوم الذي عياريته تساوي 0.3 N ؟ ما عيارية محلول نترات البزموت الذي مولاريته تساوي 0.2 M ؟

16- احسب الوزن المكافئ لكل مادة المتضمنة في التفاعلات المتوازنة التالية :



17- احسب النسبة المئوية للكلوريد الموجود في مجهول عندما تطلبت عينه وزنها 0.4179 جرام المعايرة مع 34.67 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1012 N .

18- عينة تزن 3.638 جرام تم اذابتها وتخفيفها إلى حجم 500 مللتر . أن 25 مللتر من هذا المحلول توجب 23.92 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1069 N بطريقة مور . يستوجب التحليل الصوري 12 مللتر . احسب النسبة المئوية للكلوريد .

19- في حالة المحلول الذي تم تحضيره في تمرين (18) . إن محلول نترات الفضة الفائض بعض إضافة 25 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1258 N

إلي محلول 25 مللتر استوجب إضافة 9.54 مللتر من محلول KSCN ذي تركيز . احسب النسبة المئوية للكلوريد .

20 - في حالة المحلول الذي تم تحضيره في التمرين (18) . محلول حجمه 200 مللتر يتطلب إضافة 21.62 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.0943 N بطريقة لا تستوجب محلول صوري . احسب النسبة المئوية للكلوريد .

الباب الخامس

نظرية معايير التعادل

الباب الخامس

" نظرية معايرات التعادل "

Theory of Neutralization Titrations

أن نقطة النهاية في تفاعلات التعادل تعتمد عادة علي التغير الحاصل في رقم (الأس الهيدروجيني) والذي يحدث قرب نقطة التكافؤ . وأن مدي الأس الهيدروجيني الذي يظهر فيه هذا التغير يعتمد علي طبيعة المحلول وتركيزه . ويستعمل الدليل المناسب في تفاعلات التعادل عن طريق اختيار الدليل بواسطة منحنيات التعادل

. Titration Curves

تتم هذه التفاعلات بين الأحماض أو المحاليل الحامضية والقواعد أو المحاليل القاعدية كما يلي :

تعريف الأحماض والقواعد والأملاح :

يعرف الحامض استناداً إلي نظرية التآين لأرهنينوس بأنه المادة التي تتآين في الماء لتعطي أيونات الهيدروجين



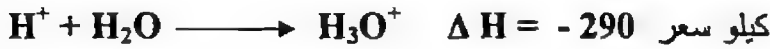
وقد عرفت القاعدة كذلك بأنها مادة تتآين في الماء معطية أيونات الهيدروكسيل



كما يتحد الماء نفسه ، اذ أن جزيئاً من الماء ينتقل بروتوناً إلي الجزيئة الثانية كما في التفاعل التالي :



وقد أتضح أن أيون الهيدروجين H^+ لا يمكن أن يوجد في المحاليل المائية إلا بدرجة تركيز ضئيلة للغاية وإن هذا الأيون يتحد بالماء بدرجة كبيرة كما تدل على ذلك حرارة التفاعل :



والواقع أن أيون الهيدروجين يتحد بأكثر من جزئ من جزيئات الماء ويسمى الأيون H_3O^+ أيون الهيدرونيوم



كما يتكون الأيون NH_4^+ في سائل الأمونيا

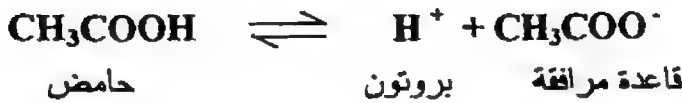


كذلك الحال في القواعد فبالرغم من أن هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية في الماء إلا أنه يتأين بدرجة أقل من الكحول الأيثيلي الخالي من الماء ويصبح قاعدة أضعف من أيثوكسيد الصوديوم C_2H_5ONa التي تكون الأيون $C_2H_5O^-$. ويمكن تعريف الملح بأنه المادة التي تتكون من مجموعة من الذرات المشحونة أو مجاميع من الذرات المشحونة المرتبطة ببعضها مكوناً شكلاً بلورياً مميزاً والتي عند إذابتها في الماء أو تسخينها لدرجة انصهارها فإن القوي التي تربط ذراتها تضعف فتتحلل المادة إلى مكوناتها المشحونة على صورة أيونات تحمل شحنات كهربائية موجبة وسالبة ولها القدرة على نقل التيار الكهربائي مثل .



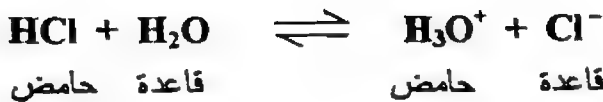
تسمى الأيونات الموجبة بالكاتيونات **Cations** والأيونات السالبة بالأنيونات **Anions** وتسمى الذرات المشحونة التي تتكون نتيجة فقدان الإلكترونات أو اكتسابها بالأيونات ، ويسمى الأيون المشحون بالشحنة الموجبة كاتيون **Cation** يسمى الأيون المشحون بالشحنة أنيون **Anion** .

ولقد وضع العالم لويس Lewis تعريفاً للحامض ينص علي أن " الحامض هو المركب أو الأيون الذي يستقبل زوجاً من الإلكترونات " إلا أن التعريف المنسوب للوري وبرونستيد Lowry and Bronsted هو التعريف الأكثر ملائمة من الناحية العملية وينص علي أن الحامض المركب أو الأيون الذي يعطي بروتونات كما في المعادلة الآتية :



أمثلة علي تفاعلات الأحماض والقواعد :

أ- في المحلول المائي :



زوج الحامض والقاعدة هو



ب- في محلول الأمونيا



زوج الحامض والقاعدة هو



ج-



زوج الحامض والقاعدة هو



د - زيادة محلول نترات الأمونيوم إلى محلول كربونات الصوديوم



زوج الحامض والقاعدة هو



هـ - عند إمرار غاز كلوريد الهيدروجين HCl على غاز الأمونيا تتكون أبخرة

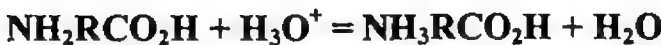
بيضاء من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl



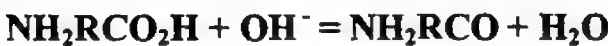
زوج الحامض والقاعدة هو



وهناك بعض المواد التي تملك الخواص الحامضية والقاعدية معاً تسمى بالمواد الأمفوتيرية **Amphoteric** كالماء والكحولات وقسم من الهيدروكسيدات الفلزية كهيدروكسيد الألمونيوم وهيدروكسيد الرصاص ، وكذلك الأحماض الأمينية ، فعند إضافة حامض قوي إليها نرى ما يلي :



كما أن إضافة القاعدة تؤدي إلى التفاعل مع مجموعة الكربوكسيل **COOH** حسب المعادلة :



الأساس النظري للمعايرة الحامضية والقاعدية :

Theory of Acidimetry and Alkalimetry

إن التفاعل الأساس بين الأحماض والقواعد أو الأملاح القاعدية ، وكذلك التفاعل بين القواعد والأحماض أو الأملاح الحامضية يرجع إلى التفاعل بين أيوني الهيدروجين والهيدروكسيل الناتجين في أثناء التفاعل وتكوين جزيئة الماء كما في المعادلة الآتية :



ولقد استغل ذلك في التحليل الكمي الحجمي عن طريق محلول قياسي من احدي المادتين لتقدير المادة الأخرى أو تركيزها فأمكن بذلك تقدير الأملاح .

ثابت الحاصل الأيوني للماء :

Ion Product Constant of Water :

إن التفسير الخاص بتأين الماء كما يأتي :

يتأين جزيء الماء النقي إلى أيون الهيدروجين H^+ وأيون الهيدروكسيل OH^- تبعاً للمعادلة التالية :



والواقع أن أيون الهيدروجين في المحلول المائي يرتبط ارتباطاً قوياً بجزيئة ماء لتكوين

أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) Hydronium Ion



وبتطبيق قانون فعل الكتلة علي المعادلة الأولى تنتج الصورة الآتية :

فاعلية أيون الهيدروجين + فاعلية أيون الهيدروكسيل

ثابت =

فاعلية جزيئة الماء

إذ أن a تساوي الفاعلية activity كما نبينه المعادلة الآتية :

$$K_{eq} = \frac{a_H \times a_{OH}}{a_{H_2O}}$$

∴ فاعلية الأيون = التركيز المولاري للأيون × معامل فاعليته

$$\frac{[H^+] \times f_{H^+} \times [OH^-] \times f_{OH^-}}{[H_2O] \times f_{H_2O}} = \therefore$$

حيث أن f = معامل الفاعلية activity Coefficient

[] = التركيز المولاري Molar concentration

وعادة في المحاليل المخففة والماء النقي فإن معامل الفاعلية يساوي

الوحدة أي أن f_{H_2O} , f_{OH^-} , f_{H^+} تقرب من الواحد الصحيح . وبالتعويض

عن كل من H_2O , f_{H_2O} , f_{OH^-} , f_{H^+} بالواحد الصحيح تتحول المعادلة إلي

الصورة الآتية :

ثابت الحاصل الأيوني للماء $(K_w) = [H^+][OH^-]$

وتساوي 1×10^{-14} عند درجة حرارة 25° م أي أن :

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} = 1 \times 10^{-14}$$

وفي حالة الماء النقي فإن تركيز الهيدروجين يتساوى مع أيون الهيدروكسيل

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$[OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

درجة الحمضية ودرجة القاعدية : pH Value and pOH value

يمكن القول بأن رقم الحموضة أو الأس الهيدروجيني أو ما يطلق عليه الـ pH ورقم القاعدية أو أس أيون الهيدروكسيل وهو ما يتركب عليه pOH ويعرف الـ pH بأنه اللوغاريتم السالب للتركيز المولاري لأيون الهيدروجين بالجـم - أيون / لتر أو اللوغاريتم الموجب لمقلوب تركيز أيون الهيدروجين بالجـم - أيون / لتر للأساس 10 أي أن :

$$pH = -\log H^+$$

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

وباستخدام المعادلة الأولى فإن الرقم الهيدروجيني لمحلول يحوي 10^{-3} مول في اللتر من أيونات الهيدروجين هو 3 ، وأنه من السهل علينا استعمال الرقم 3 بدلاً من المقدار الأسّي أو الكسر 10^{-3} طالما كان الرقم 3 يوضح المعنى نفسه . ولو أخذنا لوغاريتم الطرفين في المعادلة الأخيرة نتحول إلى صورة كما يأتي :

$$- \log [H^+] = \log 10^{-pH}$$

$$- \log [H^+] = pH \log 10$$

$$- \log [H^+] = pH$$

ويمكن التعبير بالطريقة نفسها عن تركيز أيون الهيدروكسيل برقم مشابه هو رقم القاعدية pOH إذ يساوي اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروكسيل بالجـم - أيون / لتر أو اللوغاريتم الموجب المقلوب تركيز أيون الهيدروكسيل بالجـم - أيون / لتر ويمكن توضيح ذلك كما يأتي :

$$pOH = - \log [OH^-]$$

$$pOH = + \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

ونكتفي عادة في التعبير عن درجة الحموضة أو القاعدية للمحلول برقم pH

ويمكن أن نستج تركيز أيون الهيدروجين والهيدروكسيل بمعرفة تركيز أحدهما وذلك من :

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

ويتضح من هاتين المعادلتين انه بزيادة تركيز أيون الهيدروجين لمحلول ما يقل تركيز أيون الهيدروكسيل فيه والعكس صحيح بنقص تركيز أيون الهيدروجين يزيد تركيز أيون الهيدروكسيل وبأخذ اللوغاريتم السالب لكل من الطرفين في المعادلة الأساسية يتضح :

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = -\log 10^{-14}$$

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

أي انه في أي محلول فإن مجموع رقمي الحموضة يساوي 14 ويمكن توضيح هذه العلاقة في جدول يبين جميع التراكيز من صفر إلى 10^{-14} لكل من أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل ، وكذلك توضح أرقام الـ pH والـ pOH من صفر إلى 14 المقابلة لكل تركيز .

يبين الجدول التالي العلاقة بين تركيز أيون الهيدروجين والـ pH وبين تركيز أيون الهيدروكسيل pOH .

العلاقة بين pH و pOH

نوع المحلول	الـ POH رقم أو درجة القاعدية	OH- تركيز أيون الهيدروكسيل بالجم أيون/لتر	الـ pH رقم أو درجة الحموضة	H+ تركيز أيون الهيدروجين بالجم أيون/لتر
حامضي قوي جداً	14	10^{-14}	0	1
حامضي قوي جداً	13	10^{-13}	1	10^{-1}
حامضي قوي جداً	12	10^{-12}	2	10^{-2}
حامضي متوسط	11	10^{-11}	3	10^{-3}
حامضي متوسط	10	10^{-10}	4	10^{-4}
حامضي ضعيف	9	10^{-9}	5	10^{-5}
حامضي ضعيف	8	10^{-8}	6	10^{-6}
متعادل	7	10^{-7}	7	10^{-7}
قاعدي ضعيف	6	10^{-6}	8	10^{-8}
قاعدي ضعيف	5	10^{-5}	9	10^{-9}
قاعدي متوسط	4	10^{-4}	10	10^{-10}
قاعدي متوسط	3	10^{-3}	11	10^{-11}
قاعدي قوي	2	10^{-2}	12	10^{-12}
قاعدي قوي	1	10^{-1}	13	10^{-13}
قاعدي قوي جداً	0	1	14	10^{-14}

المحاليل المنظمة : Buffer solutions

يتكون المحلول المنظم من مزيج لحامض ضعيف واحد أملاحه أو من محلول لقاعدة ضعيفة وأحد أملاحها ومن خواص هذه المحاليل أنها تقاوم التغير في الأس الهيدروجيني إذا ما أضيفت للمحلول كمية قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية .

كيف يحسب الأس الهيدروجيني للمحاليل المنظمة ؟

نفرض أن المحلول المنظم يتكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم فإن حامض الخليك يتأين جزئياً ويعبر عن ذلك بالصورة المبسطة التالية :



وبتطبيق قانون فعل الكتلة

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

خلات الصوديوم تتأين كما يأتي :



من المعادلة (1) يتضح أن

تركيز حامض الخليك غير المتأين = تركيز حامض الخليك الكلي - تركيز أيون الهيدروجين وأن تركيز أيون الخلات = تركيز أيون الهيدروجين .

ومن المعادلة (4)

تركيز أيون الخلات = تركيز خلات الصوديوم

والتركيز الكلي لأيون الخلات في المحلول = تركيز خلات الصوديوم + تركيز الهيدروجين .

وبالتعويض في المعادلة (3) يتضح :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH^3COOH] - [H^+]}{[CH^3COONa] + [H^+]} \dots\dots\dots (5)$$

ولما كان التركيز أيون الهيدروجين صغيراً موازنة بتركيز حامض الخليك وتركيز
خلات الصوديوم لذلك يمكن إهماله من الطرف اليمين وتصبح المعادلة :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH^3COOH]}{[CH^3COONa]} \dots\dots\dots (6)$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (7)$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب للطرفين يتضح :

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (8)$$

$$pH = PK_a + \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (9)$$

وإذا تكون المحلول المنظم من قاعدة ضعيفة واحد أملاحها (مثل هيدروكسيد الأمونيوم
وكلوريد الأمونيوم) نحصل على المعادلة الآتية بعد إتباع الخطوات نفسها .

$$pOH = PK_b + \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (10)$$

أو بحسب الأس الهيدروجيني من المعادلة :

$$\text{pH} = \text{PK}_w - \text{PK}_b - \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \quad \dots\dots\dots (11)$$

وتستعمل المعادلات (9 , 10 , 11) في حساب الـ pH للمحلول المنظم وذلك بمعرفة تركيز كل من الملح والحمض وثابت التأيّن للحمض الضعيف في المعادلة الأولى وبمعرفة تركيز كل من الملح والقاعدة وثابت التأيّن للقاعدة الضعيفة في المعادلة الثانية .

وتدخل المحاليل المنظمة في عمليات كثيرة منها :

عمليات الترسيب :

إذ يتم ترسيب كثير من المواد عند درجة pH معينة ويتم الحصول عليها بالمحاليل المنظمة .

التفاعلات الإنزيمية :

تتم هذه التفاعلات على درجة pH معينة نستعين في ضبطها بالمحاليل المنظمة .

التقديرات اللونية :

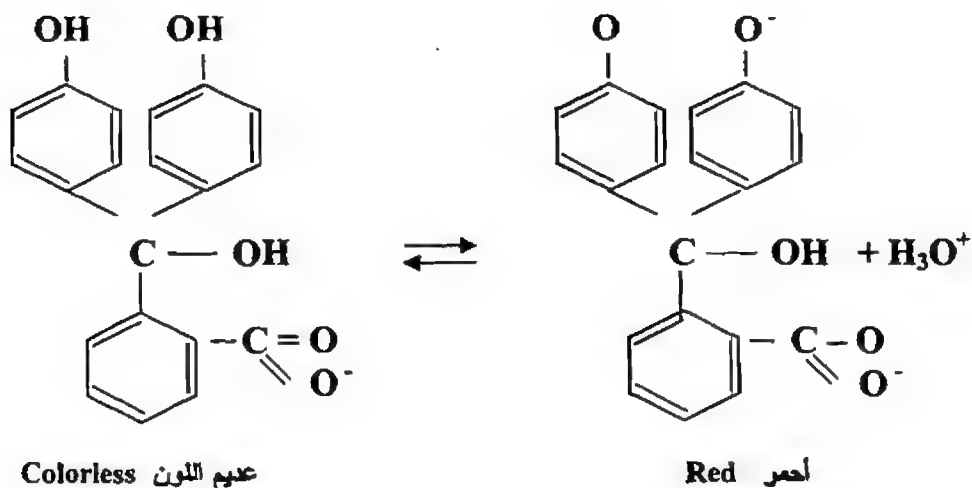
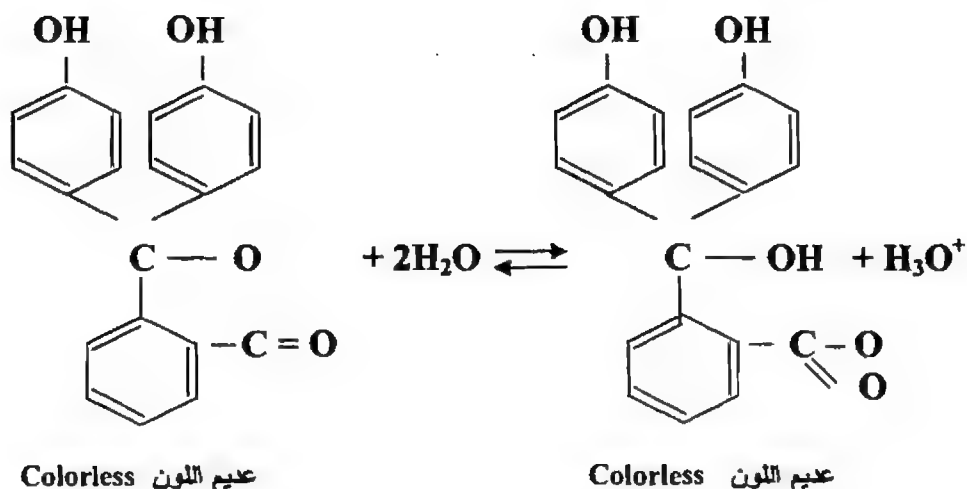
في كثير من التقديرات اللونية لا يتكون اللون الذي سيقراً على جهاز التقدير اللوني إلا عند درجة من الحموضة ، يتم الحصول عليها بإجراء التقدير في محيط قوامه المحلول المنظم الذي له في هذه الدرجة من الـ pH .

الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل : Acid-Base Indicators

ويمكن تعريف أدلة التعادل عامة أنها أحماض عضوية أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها أو ينطلق منها وميض عند درجة معينة من درجات الـ pH وذلك بإضافة حامض أو قاعدة ، ولمعظم هذه الأدلة لوان متباينان أو أكثر يظهر أحدهما في

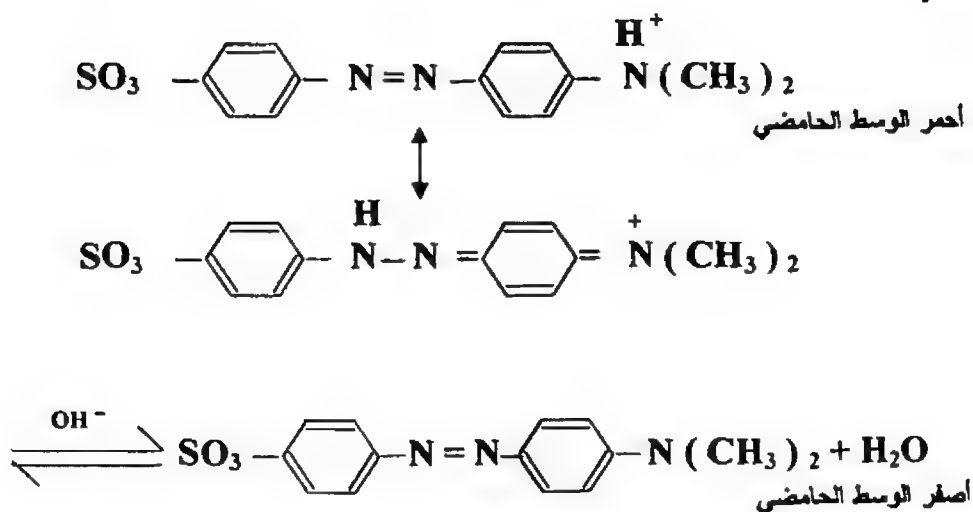
الوسط الحامضي ويظهر الآخر في الوسط القاعدي وتعرف بالأدلة ثنائية اللون ، كما يوجد بعض الأدلة أحادية اللون مثل الفينولفثالين فهو عديم اللون في الوسط الحامضي وارجواني اللون في الوسط القاعدي . وهو حامض ضعيف ثابت التأيين له يساوي 1×10^{-9} ويوجد في الصورتين التركيبيتين الأولى والثانية ويتأين إلى الصورة الثالثة كما في المعادلات الآتية :

Phthalein Indicators : دلائل الفثالين



ولقد وجد أن معظم أدلة الفثالين عديمة اللون في المحاليل معتدلة الحامضية وتظهر ألواناً مختلفة في الأوساط القاعدية . مجموعة الفثالين شحيحة الذوبان في الماء . ويعد الكحول الأيثيلي المذيب الاعتيادي لمحاليل هذه الدلائل .

ومن أمثلة القواعد الضعيفة التي تعمل بوصفها أدلة هي أدلة الأزو **Azo Indicators** تظهر معظم أدلة الأزو تغيراً في اللون من الأحمر إلي الأصفر كلما زادت القاعدية ، ويكون مدى التحول عامة إلي الجهة الحامضية من التعادل ، إن أكثر أدلة الأزو شائعة الاستعمال الميثيل البرتقالي والميثيل الأحمر ، وإن تأين الأول كما يأتي :



يكون تصرف الميثيل الأحمر متشابهاً لتصرف الميثيل البرتقالي عدا أن مجموعة حامض السلفونيك تبدل بمجموعة حامض الكاربوكزليك ، يؤدي في الإحلال علي نيتروجين الأمين وفي الحلقات إلي سلسلة من الدلائل تختلف قليلاً في الخواص .

وتستخدم الدلائل في تعيين نقطة التكافؤ أو نقطة النهاية في إنشاء المعايرة لمحلول قاعدي بواسطة محلول قياسي حامضي أو بالعكس وإن الدقة في تعيين نقطة التكافؤ ومن ثم نتيجة التقدير الكمي للحامض - أو القاعدة الذي يتم معايرته تتوقف علي الدقة في اختيار الدليل الحامضي القاعدي المناسب

المتغيرات المؤثرة في سلوك الأدلة :

يتأثر مدي الـ pH التي يظهر دليل ما تغير في اللون بدرجة الحرارة ، وبالشدة الأيونية للوسط ، وبوجود المذيبات العضوية ، وبوجود الجزيئات الغروية . يمكن أن يسبب عدد من هذه العوامل ولاسيما العاملان الأخيران في إزاحة مدي التحول بوحدة pH أو أكثر .

تفسير عمل الأدلة :

لقد وضعت عدة نظريات لتفسير كيف يتغير لون الدليل في إثناء المعايرة وهي :

1- النظرية الأيونية .

2- النظرية الكروموفورية .

3- النظرية الأيونية الكروموفورية .

تعتمد هذه النظريات الثلاث علي أن الأدلة عبارة عن مركبات عضوية يتم تأينها في محلولها أو يحدث تغير في التركيب الجزيئي لها .

أولاً : النظرية الأيونية :- Ionic Theory

تعرف هذه النظرية أدلة الحامض - القاعدة أنها أحماض ضعيفة أو قواعد ضعيفة تتأين في المحلول فيتميز الأيون بلون يختلف عن لون الجزيئي غير المتأين . ولنفرض أن الرمز العام لدليل الحامضية والقاعدية ذي التركيب الحامضي هو HX أي انه عبارة عن حامض ضعيف وأن H^+ يمثل أيون الهيدروجين و X^- يمثل أيون الدليل **Indicator** ولونه في الوسط الحامضي أصفر وفي الوسط القاعدي أزرق ، وبما انه حامض ضعيف فيمكن أن يمثل بالمعادلة الآتية :

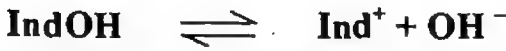


وعند إذابة الدليل في ماء مقطر أو محلوله فإن أيونات الدليل تكون في حالة اتزان مع الجزيء غير المتأين . فالجزيء غير المتأين يكون ذا لون أصفر ، أما أيون الدليل فيكون أزرق اللون . وبزيادة حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك فإنه يتأين

ليعطي أيون الهيدروجين الذي يتفاعل مع أيون الدليل X^- ومن ثم يزاح الاتزان إلى اليسار حسب قاعدة لوشاتيه وبذلك يظهر اللون الأصفر ، أما إذا أضيفت قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم فإنها تتأين لتعطي أيون الهيدروكسيد الذي يتفاعل مع أيون الهيدروجين ومن ثم يزاح الاتزان إلى اليمين (ويظهر اللون الأزرق) أي يصبح أيون الدليل هو السائد وسوف نجد أن أيون الدليل X^- ذو لون يختلف عن لون الجزيئي غير المتفكك أي : يكون أيون الدليل ذا لون ، في حين يكون الجزيء غير المتفكك عديم اللون . ويمكن تعيين ثابت تأين الدليل من العلاقة :

$$K_a = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

أما الدليل القاعدي فيرمز إليه بالصيغة $IndOH$ معطياً الكاتيون Ind^+ وهو الحامض ولونه يختلف عن لون القاعدة $IndOH$.



وقد دلت المشاهدات على أن العين البشرية لا يمكن أن تميز لوناً بوجود لون آخر إلا إذا كانت درجة تركيزه عشرة أضعاف الآخر على الأقل ، وبناءً على ذلك لا يظهر لون الحامض للعين إلا عندما تتحقق العلاقة

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq \frac{1}{10}$$

كما لا تظهر القاعدة للعين إلا عندما تتحقق العلاقة :

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq \frac{1}{10}$$

وعندما تتراوح نسبة القاعدة إلى الحامض بين هاتين القيمتين أي بين 0.1 و 10 يكون لون الدليل وسطاً بين لون الحامض ولون القاعدة وجدير بالذكر ، أن هذه النسبة تمثل معدلاً إذ أن قسماً من الأدلة تستلزم نسباً أكبر أو نسباً أقل من المذكورة وبوضع النسب المذكورة في معادلة ثابت تأين الدليل يمكن تعيين الأس الهيدروجيني للمحلول الذي يظهر بلون الحامض أو بلون القاعدة كالاتي :

$$[H^+] = K_a \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

فيظهر لون الحامض عندما يكون

$$K_a \times 10 = [H^+]$$

أي أن :

$$pK_a - 1 = pH$$

ويظهر لون القاعدة عندما تكون

$$pK_a + 1 = pH$$

وبناء على ذلك فالفرق بين الأس الهيدروجيني في الحالتين هو :

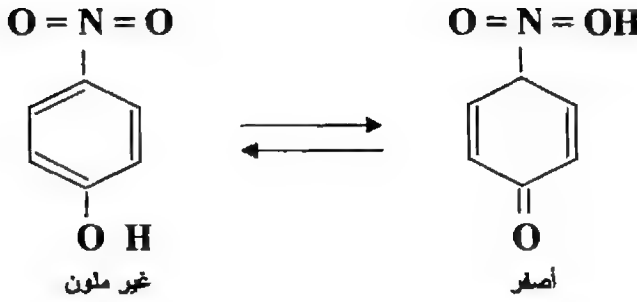
$$pH_{\text{حمضي}} - pH_{\text{لاحمضي}} = (pK_a + 1) - (pK_a - 1) = 0$$

يبين الجدول التالي بعض أدلة تفاعلات التعادل :

نوع الدليل	تغير اللون		مدى التحول pH	الاسم الشائع للدليل
	الوسط القاعدي	الوسط الحامضي		
حامضي	اصفر	احمر	2.8 - 1.2	1- التيمول الأزرق
قاعدي	اصفر	احمر	4.0 - 2.8	2- المثيل الأصفر
قاعدي	اصفر	احمر	4.4 - 3.0	3- المثيل البرتقالي
حامضي	أزرق	اصفر	5.4 - 3.8	4- بروموكريسول الأخضر
قاعدي	اصفر	احمر	6.2 - 4.2	5- المثيل الأحمر
حامضي	احمر	اصفر	6.4 - 4.8	6- كلوروفينول الأحمر
حامضي	أزرق	اصفر	7.6 - 6.0	7- البرموثيمول الأزرق
حامضي	احمر	اصفر	8.0 - 6.4	8- الفينول الأحمر
قاعدي	اصفر برتقالي	احمر	8.1 - 6.8	9- الأحمر المتعادل
حامضي	قرمزي	اصفر	9.0 - 7.4	10- الكريسول القرمزي
	اصفر	احمر	2.8 - 1.2	
حامضي	احمر	عديم اللون	10.2 - 8.0	11- الفينونفثالين
حامضي	أزرق	عديم اللون	10.5 - 9.2	12- التيمونفثالين
قاعدي	بنفسجي	عديم اللون	12.0 - 10.1	13- الأليزارين الأصفر
قاعدي	اصفر	عديم اللون	9.4 - 7.8	14- ميناتتروفينول

ثانياً : النظرية الكروموفورية :- Chromophore Theory

تنص هذه النظرية على أن تغير لون الدليل في أثناء إضافة الحامض أو القاعدة يتم عن طريق حدوث تغير في تركيب جزيئات الدليل أي أنه يحدث للدليل تشابه إيزوميري إذ يحدث تغيير في ترتيب المجموعات والذرات وتكون له أكثر من صورة متشابهة تختلف في تركيبها الكيميائي ومن ثم تختلف في لونها ، فإذا أخذنا دليلاً كالبارنيتروفينول نجده على الشكل الآتي :

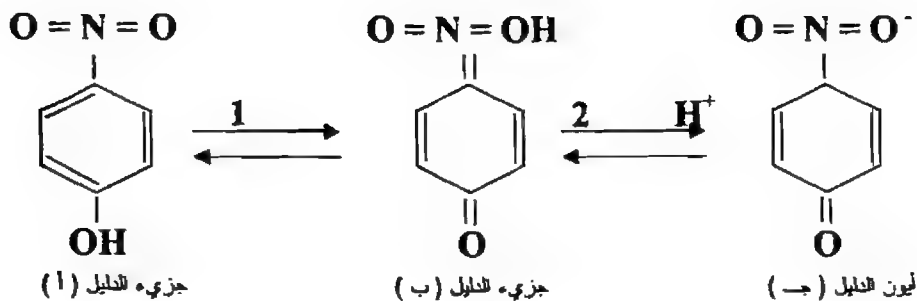


يتأرجح الدليل بين الصورتين التركيبيتين السابقتين للدليل نفسه إذ تختلف الصورة اليسرى عن الصورة اليمينية فالأولى توجد فيها نواة البنزين وهو عديم اللون والثانية فيها نواة الكينويد وهو أصفر ويتحكم في ثابت احدي الصورتين عن الأخرى إضافة حامض أو قاعدة بإضافة حامض الهيدروكلوريك إلي محلول الدليل يتجه التفاعل نحو اليسار وتصبح الصورة التركيبية التي بها نواة البنزين هي الأكثر ثباتاً ومن ثم يكون المحلول عديم اللون . أما إذا أضيفت هيدروكسيد الصوديوم نجد الاتزان يتجه ناحية اليمين وهذا معناه أن الصورة التركيبية التي بها نواة الكينويد هي الأثبت ومن ثم يصبح لون المحلول أصفر .

ثالثاً : النظرية الأيونية الكروموفورية :- Ionic Chromophore Theory

لما كانت الأدلة تتأين في محاليلها ويختلف تبعاً لذلك لون الجزيء عن لون الدليل ولما كانت الأدلة أيضاً يختلف تركيبها في محاليلها ويختلف تبعاً لذلك لون الصورة التركيبية الأولى عن الثانية وبما أن التغير في كلا الحالتين يتوقف علي إضافة الحامض أو القاعدة في إنشاء المعايير فقد وضعت النظرية الأيونية الكروموفورية لجمع التفسيرين معاً كما يأتي :

نأخذ دليل البارانيتروفينول مثلاً فنجد انه بوصفه جزيئاً يحدث له تشابه بين صورتين أ ، ب وأحدي هاتين الصورتين (ب) تتأين ومن ثم يصبح الأيون صورة ثالثة (جـ) للدليل ويحدث اتزان بين الصورة (أ) والصورة (ب) من جهة واتزان بين الصورة (ب) والأيون من جهة أخرى



وبإضافة حامض إلى محلول الدليل في أثناء المعايرة يوفر أيونات الهيدروجين التي تتحد مع أيون الدليل فيتحرك الاتزان ناحية اليسار (أ) ومن ثم تتكون الصورة (ب) فالصورة (أ) وتصبح الصورة (أ) هي الأثبت ويصبح المحلول عديم اللون . وعند إضافة قاعدة في أثناء المعايرة توفر أيونات الهيدروكسيل التي تتحد مع هيدروجين الدليل ومن ثم يزاح الإتزان ناحية اليمين . وتتكون الصورة (ب) فالصورة (جـ) وتصبح الصورة (جـ) هي الأثبت ويصبح المحلول ملوناً بلون أصفر.

منحنيات التعادل : Neutralization curves

يمكن تمييز نقطة النهاية عند معايرة الحوامض والقواعد بتغيير الدليل عند نقطة التكافؤ ولكي نختار الدليل المناسب يجب تعيين مدى الـ pH عند نقطة التكافؤ ثم نختار الدليل الذي يتفق مع مقدار هذا المدى . عند معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية تكون المحلول بصورة عامة عند نقطة التكافؤ 7.0 وأن الملح المتكون لا يتحلل مائياً . ولمعرفة التغير في الـ pH المحلول في أثناء المعايرة يمكن رسم منحنى المعايرة أو التعادل .

ويمكن رسم منحنى التعادل بطريقتين :

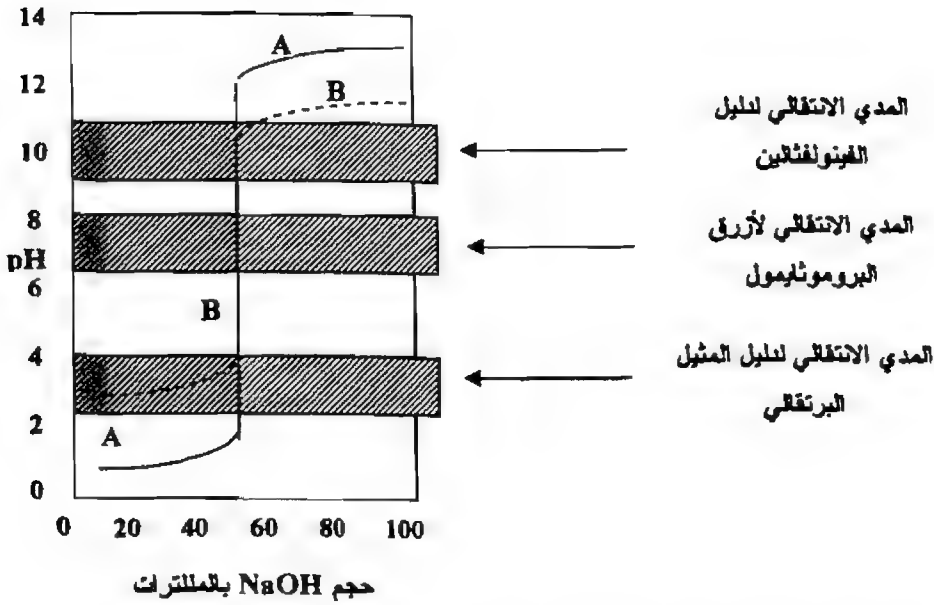
أولاً : منحنى التعادل في الحالة الأولى

معايرة حامض قوي بقاعدة قوية ومعايرة قاعدة قوية بحامض قوي .

الجدول التالي يوضح معايرة حامض قوي HCl بإضافة قاعدة قوية NaOH

الأس الهيدروجيني pH	حجم القاعدة المضافة (مل) Vml NaOH
1.0	0
1.18	10.0
1.48	25.0
1.95	40.0
3.0	49.0
4.0	49.9
5.0	49.99
7.0	50.10
9.0	50.20
10.0	50.50
11.0	51.0
11.96	60.0
12.30	75.0.
12.52	100.0

ونلاحظ من هذا الجدول أن التغير المفاجئ الذي يطرأ على الأس الهيدروجيني للمحلول بالقرب من نقطة التكافؤ بإضافة 0.02 (أي من 49.99 إلى 50.01) يسبب زيادة الأس الهيدروجيني من 5.0 إلى 9.0 أي أن التركيز الجزيئي لأيونات الهيدروجين يقل بمقدار عشرة آلاف ضعف نتيجة إضافة 0.02 مل من القاعدة . ونستنتج كذلك أن من الممكن اختيار عدد من الدلائل يتغير لونها في هذا المدى . كما يتبين من الشكل (1) .

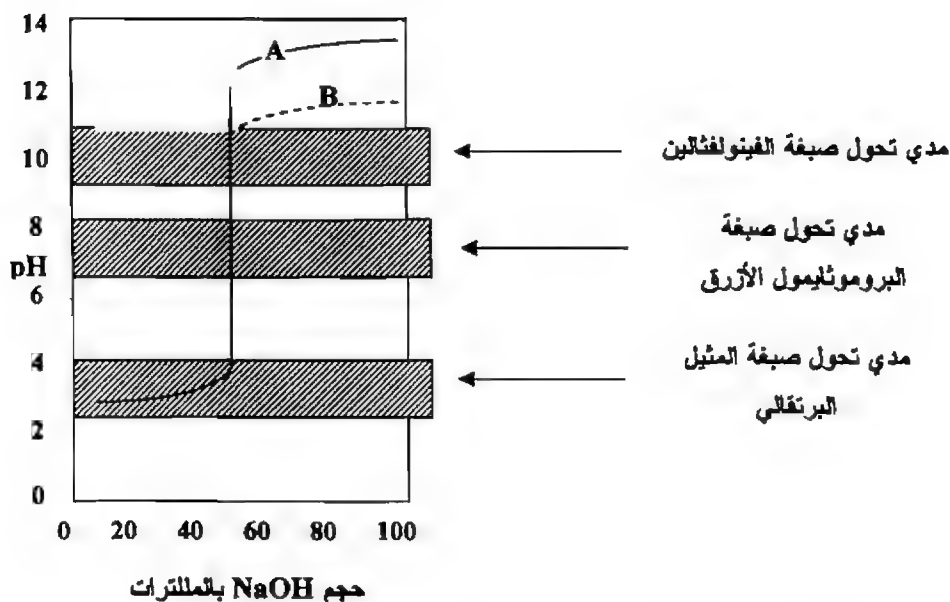


شكل (1) منحنى المعايرة للحامض القوي مع القاعدة القوية عندما تكون العيارية 0.1 ، 0.01 عياري

يلاحظ انه كلما قلت درجة تركيز الحامض والقاعدة كلما قلت قيمة التغير المفاجئ في الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ .

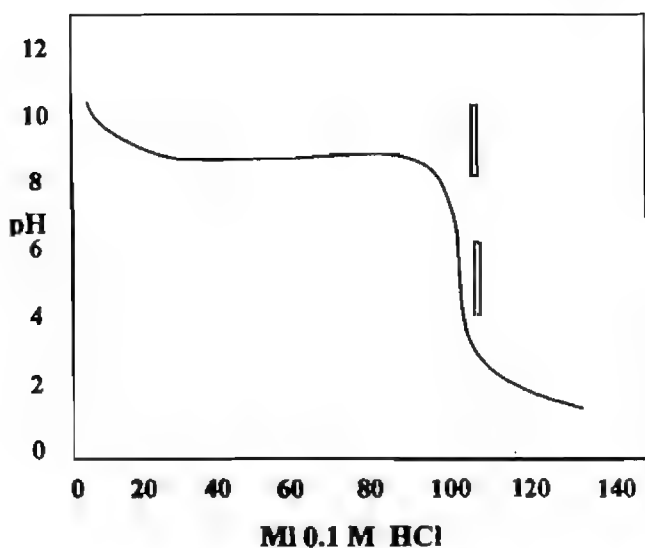
ويلاحظ من الشكل السابق أنه عندما تكون القوة العيارية للحامض والقاعدة 0.1 أو أكثر فإن مدي التغير في الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ يكون بين 4 - 10 وتغطي هذه المسافة مدي الدلائل مثل الفينونفثالين أو المثل البرتقالي وبناءً على ذلك أيًا منها يمكن أن يستخدم بنجاح في هذه الحالة ، أما إذا كانت القوة العيارية 0.001 أو أقل فإن الدليل المناسب هو البروموثيمول الأزرق فقط . وعند معايرة قاعدة بحامض قوي نحصل على منحنيات تعد الصورة المنعكسة في مرآة المنحنيات السابقة .

وبوضع قيم الـ pH على المحور الصادي وعدد الملترات من القاعدة على المحور السيني يمكن رسم منحنى التعادل لحامض ضعيف وهو حامض الخليك بوساطة قاعدة قوية وهي هيدروكسيد الصوديوم كما في الشكل (2) ويتضح منه أن كلاً من الفينولفثالين والبروموثيمول الأزرق يصلح لهذا التمهيح . أما المثل البرتقالي فلا يصلح .



شكل (2) منحنى المعايرة لحمض ضعيف مع القاعدة القوية عندما تكون العيارية 0.1 ، 0.01 عياري

وبوضع قيم الـ pH على المحور الصادي وعدد مللترات الحامض على المحور السيني يمكن رسم منحنى التعادل لقاعدة ضعيفة وهي هيدروكسيد الصوديوم بواسطة حامض قوي وهو هيدروكلوريك كما في الشكل (3) .



الشكل (3) منحنى معايرة 100 مللتر من 0.1 M NH₃ مع 0.1 M HCl

أمثلة محلولة

مثال (1)

احسب الـ pH والـ pOH وتركيز أيون الهيدروكسيل لمحلول فيه التركيز المولاري لأيون الهيدروجين = 5×10^{-3}
الحل :

$$[H^+] = 5 \times 10^{-3}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$5 \times 10^{-3} \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-3}}$$

$$= 2 \times 10^{-12}$$

أي أن تركيز أيون الهيدروكسيل في المحلول = 2×10^{-12}

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log 5 \times 10^{-3} \\ &= 2.3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log 2 \times 10^{-12} \\ &= 11.7 \end{aligned}$$

مثال (2)

احسب الـ pOH ثم احسب تركيز أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل لمحلول الـ pH له يساوي 4.4 .
الحل :

$$\therefore \text{pH} - 14 = \text{pOH}$$

$$14 - 4.4 = 9.6$$

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$4.4 = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = 3.98 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

ولإيجاد تركيز $[OH^-]$

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$9.6 = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$أي أن تركيز الهيدروكسيل = 4 \times 10^{-9}$$

مثال (3)

احسب الـ pH والـ pOH لكل حالة مما يأتي :-

أ- محلول حامض الهيدروكلوريك 0.01 مولاري

ب- محلول حامض الخليك مولاري ودرجة ثائية = 0.135

ج- محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه مولاري 0.01

د- محلول هيدروكسيد الألومونيوم تركيزه 0.01 مولاري وثائية بنسبة 0.115

الحل :

الحالة (أ)

حامض الهيدروكلوريك هو كامل الانحلال فيتأين في محلوله كلياً ويعطي 0.01

جرام - أيون .

$$[H^+] = 0.01 = 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 2$$

$$\text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

الحالة (ب)

حامض الخليك حامض ضعيف التآين ، وبما أن محلول الحامض يتآين بنسبة 0.135 .

$$[\text{H}^+] = \frac{135}{100} \times 0.01$$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = - \log 1.35 \times 10^{-3}$$

$$= 2.87$$

$$\text{pOH} = 14 - 2.87 = 11.14$$

الحالة (ج -)

هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية تامة الانحلال ، تتآين في محلولها تآيناً كاملاً وتعطي 0.01 جرام - أيون الهيدروكسيل .

$$[\text{OH}^-] = 0.01$$

$$\text{pOH} = - \log [\text{OH}^-]$$

$$= - \log 0.01 = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{POH}$$

$$= 14 - 2 = 12$$

الحالة (د)

هيدروكسيد الألومونيوم قاعدة ضعيفة فتأينها ضعيف هي درجة الانحلال :

$$[OH^-] = \frac{125}{1000} \times 0.01$$

$$= 1.25 \times 10^{-3}$$

$$pOH = - \log [OH^-]$$

$$= - \log 1.25 \times 10^{-3}$$

$$= 2.88$$

$$pH = 14 - 2.88 = 11.12$$

مثال (4)

احسب تركيز ايون الهيدروجين لمحلول 0.1 عياري من حامض الخليك في درجة 25° م إذا علمت أن ثابت تأين الحامض يساوي 1.85×10^{-5} وإذا علمت أن

$$1.35 = 1085$$

الحل :



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.85 \times 10^{-5}$$

وبما أن تركيز الهيدروجين = تركيز أيون الخلات ، وتركيز حامض الخليك غير المتفكك يساوي 0.1 عياري تقريباً .

$$\therefore \frac{[H^+]}{1} = 1.85 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 1.85 \times 10^{-6}$$

$$= 1.35 \times 10^{-3} \text{ جم أيون / جم } = \text{تركيز أيون الهيدروجين}$$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

مثال (5)

إذا علمت أن pH لمحلول حمضي هي 4.5 احسب $[H^+]$ لمحلول هذا الحمض .
الحل :

$$pH = -\log [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.5}$$

$$[H^+] = 3.16 \times 10^{-5} \text{ mole / L}$$

مثال (6)

كيف نحول التركيز بالمول / لتر إلي التركيز بالعيارية (ع) للأحماض أو القلويات .
الحل :

يمكن ذلك باستخدام القانون :

التركيز بالعيارية (ع) = عدد التكافؤ (F) × التركيز بالمول / لتر (C)
وعدد التكافؤ يمثل قاعدية الحمض وهي عدد ذرات الهيدروجين (أو الهيدروكسيد) البديلة في جزيئي الحمض (القاعدة) .

مثال (7)

احسب الرقم الهيدروجيني pH لمحلول حمض الهيدروكلوريك العياري (1 ع) .

الحل :

بما أن حمض HCl حمض قوي أحادي القاعدية فإن (1 ع) منه = 1 مولاري ولما كان تفككه له 100 % فإن $[H^+] = 1$ مولاري كذلك فإن .

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1 = 0$$

مثال (8)

احسب pH محلول حمض الكبريتيك الذي تركيزه 0.005 مول / لتر ؟

الحل :

حمض الكبريت حمض الكبريت حمض قوي وهو ثنائي القاعدة .
ولما كانت مولاريته 5×10^{-3} مول / لتر فإن $0.01 = 0.005 \times 2$ ع

$$[H^+] = \alpha \times \text{ع}$$

$$[H^+] = 1 \times 0.01 = 10^{-2} \text{ مول / لتر}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-2}$$

$$pH = 2$$

مثال (9)

احسب pH محلول هيدروكسيد الباريوم الذي تركيزه 0.005 مول / لتر .

الحل :

هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ قلوي قوي يتفكك تماماً أي

$$\alpha = 100 \% = 1$$

F هيدروكسيد الباريوم = 2 (عدد مجموعات الهيدروكسيد)

$$N = F \times C$$

$$= 2 \times 0.005 = 0.01$$

$$[OH^-] = \alpha \times N$$

$$[OH^-] = 1 \times 0.01 = 10^{-2} \text{ mole / L}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] \times 10^{-2} = 10^{-14},$$

$$[H^+] = 10^{-12} \text{ mole / L}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-12} = 12$$

مثال (10)

أنيبت 5.8 جرام من هيدروكسيد المغنسيوم في الماء وأكمل حجم المحلول إلى 10 لترات فإذا علمت أن درجة تفكك القاعدة هي 38 % فاحسب pH المحلول ؟
الحل :

الوزن الجزيئي لهيدروكسيد المغنسيوم $Mg(OH)_2 = 16 \times 2 + 1 \times 2 + 24 = 58$

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{كتلة المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{5.8 \text{ جرام}}{58 \text{ جرام}} = 0.1 \text{ مول}$$

$$\text{التركيز بالمول / لتر} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \frac{0.1}{10} = 0.01 \text{ مول / لتر}$$

$$N = \epsilon = F \times C = 2 \times 0.01 = 0.02 \text{ N}$$

$$[OH^-] = \alpha \times N$$

$$= \frac{38}{100} \times 0.02$$

$$= 7.6 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-4}}{7.6 \times 10^{-3}} = 1.31 \times 10^{-12}$$

$$pH = -\log 1.31 \times 10^{-12}$$

$$pH = 11.88$$

مثال (11)

إذا علمت أن $pH = 11.2$ لمحلول قلوي احسب تركيز الهيدروكسيل لهذا المحلول ؟
الحل :

$$pH + POH = 14$$

$$POH = 14 - 11.2 = 2.8$$

$$POH = -\log [OH^-]$$

$$[OH^-] = 10^{-POH} = 10^{-2.8} = 1.58 \times 10^{-3} \text{ M / L}$$

مثال (12)

احسب pH محلول هيدروكسيد الأمونيوم الذي تركيزه 0.01 مول / لتر وثابت تأينه $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل :

هيدروكسيد الألومونيوم قاعدة ضعيفة

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$$

$$[OH^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-2}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-7}} = 4.24 \times 10^{-4} \text{ M/L}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{4.24 \times 10^{-4}}$$

$$= 2.35 \times 10^{-11} \text{ m/L}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 2.35 \times 10^{-11} = 10.6$$

مثال (13)

احسب قيمة ثابت الإماهة K_h والـ pH لمحلول فينولات الصوديوم (C_6H_5ONa) تركيزه 1×10^{-3} مول / لتر . علماً بأن K_a لحمض الفينوليك = 1×10^{-10}

الحل :

من خلال تطبيق القانون التالي لحساب pH , K_h

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-10}} = 10^{-4}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_s$$

$$= 7 - \frac{1}{2} \log 10^{-10} + \frac{1}{2} \log 10^{-3}$$

$$= 7 + 5 - 1.5 = 10.5$$

مثال (14)

احسب قيمة ثابت الإمالة والأس الهيدروجيني pH لمحلول من بروميد الأمونيوم NH_4Br تركيزه 0.5 M/L علماً بأن K_b للأمونيا 1.8×10^{-5} .

الحل :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$

$$K_h = 5.55 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log C_s$$

$$= 7 - \frac{1}{2} \log 1.8 \times 10^{-5} + \frac{1}{2} \log 0.5$$

$$= 7 + [(\frac{1}{2} (- 4.74))] - [(\frac{1}{2} (- 0.3))]$$

$$= 7 - 2.37 + 0.15 = 4.78$$

مثال (15)

احسب قيمة ثابت الإمالة والأس الهيدروجيني pH لمحلول مخفف من خلات الأنيلينيوم ، علماً بأن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ لحمض الخليك و $K_b = 4 \times 10^{-10}$ للأنيلين .

الحل :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b \times K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 4 \times 10^{-10}}$$

$$K_h = 1.39$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} \text{pK}_a$$

$$= 7 + \frac{1}{2} \log 4 \times 10^{-10} - \frac{1}{2} \log 1.8 \times 10^{-5}$$

$$= 7 - 4.7 + 2.37$$

$$\text{pH} = 4.67$$

" أسئلة "

1- أ- ما pH المحلول الذي يكون فيه تركيز أيون الهيدروجين 2.8×10^{-3} مولاري ؟ وهل المحلول حامضي أو قاعدي .

ب- ما تركيز أيون الهيدروجين للمحلول الذي يكون الـ pOH فيه 4.17 ؟ هل المحلول حامضي أو قاعدي ؟

2- احسب الـ pH والـ pOH لكل من الحالات الآتية :

- أ- محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 6.5×10^{-3} جم - أيون / لتر .
- ب- محلول تركيز أيون الهيدروكسيل فيه يساوي 6.5×10^{-3} جم - أيون / لتر .
- ج- محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 0.5 جرام - أيون / لتر .
- د- محلول تركيز أيون الهيدروكسيل فيه يساوي 0.005 جرام - أيون / لتر .

3- احسب تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيل في كل من المحاليل الآتية :

- أ- محلول حامضي الـ pH له = 3.6
- ب- محلول قاعدي الـ pH له = 8.9
- ج- محلول حامضي الـ pOH له = 11.4
- د- محلول قاعدي الـ pOH له = 2.8

4- احسب الـ pH والـ pOH لكل من محاليل الحوامض الآتية :

- أ- حامض الهيدروكلوريك 0.1 عياري .
- ب- حامض النتريك 0.01 عياري .
- ج- حامض الكبريتيك 0.1 عياري .

5- احسب الـ pH والـ pOH لكل من المحاليل القاعدية الآتية :

- أ- هيدروكسيد الصوديوم 0.0001 عياري .

ب- هيدروكسيد البوتاسيوم 0.005 مولاري .

ج- هيدروكسيد الصوديوم 0.00001 مولاري .

6- احسب الـ pH لمحلول 0.01 مولاري من حامض الخليك ، علماً بأن ثابت تأين الحامض في درجة حرارة الغرفة يساوي 1.8×10^{-5} .

7- ما الـ pOH والـ pH لمحلول هيدروكسيد الأمونيوم عيارية 0.1 ، علماً بأن ثابت تفكك هذه القاعدة في درجة حرارة الغرفة يساوي 1.8×10^{-5} .

8- إذا كان الـ pH لمحلول حامض الفورميك يساوي 2.85 فاحسب تركيز حامض الفورميك بدلالة تركيز الحامض غير المتأين .

9- محلول لحامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.015 مولاري أخذ منه 50 مل وزيد عليها 500 مل ماء مقطر . ما التغير الذي طرأ علي قيمة الـ pH لمحلول ؟

10- محلول من هيدروكسيد الصوديوم حضر بإذابة 0.4 جم في 10 ألتار احسب الـ pH لهذا المحلول وبين التغير في الـ pH إذا أخذ 100 مل من هذا المحلول وخفف إلي 250 مل بالماء المقطر .

11- حضر محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.0001 مولاري أضيف إلي لتر من هذا المحلول 500 مللتر من محلول 0.01 جزيئي من HCl ، هل سيصبح المحلول الناتج حامضياً أم قاعدياً أم متعادلاً ؟

12- احسب عيارية كل مما يأتي :

أ- 37 % باللون حمض الهيدروكلوريك ، كثافته النسبية 1.18 .

ب- 70 % HCl O₄ كثافته النسبية 1.67 .

ج- 96 H_2SO_4 كثافته النسبية 1.84 .

13- احسب حجم الحمض اللازم لتحضير 500 مل 0.1 عياري من الأحماض السابقة؟

14- احسب pH محلول حمض ضعيف HA تركيزه 5×10^{-5} مولر وثابت تأينه 1×10^{-10} ؟

15- احسب تركيز أيون الهيدروجين ورقم الـ pH لمحلول من حمض الفورميك HCOOH تركيزه 4×10^{-2} مولر إذا كان ثابت تأين الحمض 1.7×10^{-14} .

16- احسب $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH , pOH للمحاليل التالية :

أ- 0.00130 مولر HCl .

ب- 3.2×10^{-4} مولر $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

ج- 5.05 مولر H_2SO_4 .

17- احسب ثابت التأين لحمض ضعيف HA قيس pH هذا المحلول الذي تركيزه 0.2 مولر فكان 4.87 .

18- احسب ثابت التأين لقاعدة ضعيفة أحادية الحامضية قيس الـ pH هذا المحلول الذي تركيزه 0.15 مولر فكانت نتيجته 10.53 .

19- احسب pH محلول سيانيد الصوديوم NaCN تركيزه 0.1 مولر إذا كان ثابت تأين حمض الهيدروسيانيك 2.1×10^{-9} .

20- احسب pH محلول كلوريد الأمونيوم تركيزه 0.71 مولر إذا كان ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم 1.86×10^{-5}

21- قيس pH محلول 0.05 مولر من خلاات الصوديوم فوجد أنه 8.70 احسب ثابت تأين حمض الخل ؟

22- احسب pH وتركيز أيونات الهيدروكسيل في محلول من كربونات الصوديوم تركيزه 0.1 مولر إذا كان ثابت التأين الأول لحمض الكربونيك 4.6×10^{-7} وثابت التأين الثاني 4.4×10^{-11} .

23- عينة من كربونات الصوديوم درجة نقاوتها 99.5 % تزن 0.1314 جرام ، لزم معايرتها 23.21 مل من حمض HCl في وجود دليل المثل البرنقالي ، احسب عيارية حمض HCl .

24- محلول حمض HCl 0.1 عياري له $\text{pH} = 1$ بينما محلول حمض الخليك 0.1 عياري يكون $\text{pH} = 2.88$ ، ما هو حجم هيدروكسيد الصوديوم 0.1225 عياري اللازمة لمعايرة 50 مل من كلا الحمضين .

25- عينة من حمض الأكساليك النقي ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) تزن 0.195 جرام يلزم لمعادلتها 25.42 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم . احسب عيارية هيدروكسيد البوتاسيوم . وإذا كان لدينا عينة من حمض الأكساليك غير نقية تزن 0.2915 جرام لزم لمعادلتها 21.5 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم احسب النسبة المئوية لحمض الأكساليك في العينة .

26- عينة غير نقية من كربونات الصوديوم وبيكاربونات الصوديوم تزن 0.29 جرام عوبرت هذه العينة باستخدام حمض هيدروكلوريك 0.1141 عياري فلزم لإتمام

المعايرة في وجود دليل المثيل البرتقالي فكانت كمية الحمض المستخدمة هي 46.34 مل احسب النسبة المئوية لكل من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في العينة .

27- إذا كان لديك 50 مل من محلول يحتوي علي حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك عويز باستخدام هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري فلزم لإتمام المعايرة في وجود دليل المثيل البرتقالي 26.15 مل أما في وجود دليل الفينول فتالين فلزم 36.03 مل احسب عدد الجرامات من كل حمض في هذا المحلول ؟

28- عينة غير نقية تحتوي علي هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم 0.69 جرام أنيبت في الماء النقي ثم عويزت باستخدام حمض الـ HCl 0.2395 عياري فلزم لإنهاء التفاعل في وجود دليل الفينول فتالين 33.51 ثم أضيفت علي ورق المعايرة دليل المثيل البرتقالي وأكملت المعايرة بواسطة الحمض فلزم لإنهاء المعايرة 7.25 مل . احسب النسبة المئوية لكل من هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم في هذه العينة .

29- احسب وارسم منحنى معايرة 0.1 عياري حمض الفورميك بمحلول 0.1 عياري من هيدروكسيد البوتاسيوم . أذكر أسماء الدلائل الملائمة لهذه المعايرة . هل يمكن استعمال أزرق البروموفينول مداه ($\text{PH} = 3 - 4.6$) أو الأحمر المتعائلة مداه ($\text{PH} = 6.8 - 8$)

30- إذا علم أن ثوابت التفكك لحامض ثلاثي القاعدية H_3a هو :

$$K_1 = 1 \times 10^{-2}, K_2 = 1 \times 10^{-6}, K_3 = 1 \times 10^{-12}$$

احسب قيم pH عند نقطة التعادل الأولي والثانية عند معايرة الحمض لقاعدة قوية وأذكر أسماء الدلائل التي يمكن استخدامها لتحديد نقطة التعادل الأولي والثانية وهل يمكن معادلة الحمض حتى يتكون الملح المتعادل . ما هي pH عند نقطة التعادل الثانية إذا كان تركيز الملح الناتج 0.1 جزيئي .

31- خفف 150 مل من محلول 0.1 عياري هيدروكسيد الأمونيا إلى 200 مل ثم عوبر باستعمال 0.1 عياري من HCl فما هي pH المحلول عند بداية المعايرة . وعند نقطة التكافؤ ؟ وما هو الدليل المناسب الذي يجب استخدامه ؟

32- احسب التغير في الـ pH لكل حالة من الحالات التالية :

- أ- إضافة 20 مل NaOH إلى 15 مل HCl 0.1 عياري
- ب- إضافة 20 مل HCl إلى 15 مل NaOH 0.1 عياري
- ج- إضافة 20 مل NaOH إلى 15 مل HCl 0.05 عياري

33- احسب الـ pH لمحلول 50 مل من حمض HCl 0.05 عياري ثم بين كيف يتغير الـ pH لو أضفنا إليه الأحجام الآتية من هيدروكسيد الصوديوم 0.05 عياري 10 مل ، 50 مل ، 60 مل .

34- ما هو pH محلول 20 مل من هيدروكسيد الأمونيوم 0.15 عياري ثم بين كيف تتغير الـ pH لو أضفنا إليه الأحجام الآتية من حمض الـ HCl 0.15 عياري .
 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ إذا علمت أن 5 مل ، 20 مل ، 25 مل

35- ما هو الـ pH محلول 25 مل حمض الخليك 0.05 عياري وبين كيف يتغير المحلول عند إضافة الأحجام الآتية من هيدروكسيد الصوديوم 0.05 عياري 5 مل ، 25 مل ، 30 مل ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

36- أخذ 50 مل من حمض الخليك 0.2 عياري ثم أضيفت إليه 50 مل ماء فقط . ما هو pH المحلول الناتج ثم احسب التغير في pH إذا ما أضيفت 99 مل ، 100 مل ، 101 مل من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري علماً بأن ثابت تأين حمض الخليك $= 1.8 \times 10^{-5}$

الباب الساوس

تفاعلات الأكسدة والاختزال

الباب السادس

" تفاعلات الأكسدة والاختزال "

Oxidation – Reduction Reactions

عملية التأكسد هي العملية التي ينتج عنها فقدان في واحد أو أكثر من الكترولونات مادة (ذرة ، أيون أو جزيئة) . فعندما يتأكسد العنصر تتغير حالته التأكسدية (تكافؤه) إلى عدد موجب أعلى . وعامل التأكسد **Oxidizing agent** هو تلك المادة التي تكتسب الإلكترونات وهي بدورها تختزل في أثناء العملية .

أما الاختزال : فهي العملية التي ينتج عنها اكتساب المادة المتفاعلة (ذرة ، أيون ، جزيئة) واحداً أو أكثر من الإلكترونات . فعندما يختزل عنصر تتبدل حالته التأكسدية (تكافؤه) إلى قيم موجبة أصغر من السابق والعامل المختزل **Reducing agent** هو المادة التي تفقد واحداً أو أكثر من الكترولونات ويصبح مؤكسداً **Oxidized** .

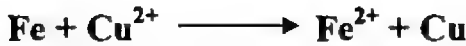
تفاعلات الأكسدة والاختزال :-

1- التفاعل بين أيون الحديد الثلاثي (**Fe (III)**) والقصدير الثنائي (**Sn (II)**)
ينتج حديد ثنائي (**Fe (II)**) وقصدير رباعي (**Sn (IV)**) .



فإذا ما جري التفاعل بوجود حامض الهيدروكلوريك فيمكن ملاحظة اختفاء اللون الأصفر (الذي يميز الحديد الثلاثي) بسهولة مما يدل علي تحوله إلى الحديد الثنائي . وفي هذه الحالة اختزال Fe^{3+} إلى Fe^{2+} و Sn^{2+} تأكسد إلى Sn^{4+} ، والذي حدث بالحقيقة أن الـ Sn^{2+} يعطي الكترولونات إلى Fe^{3+} أي حدث انتقال في الإلكترونات .

2- إذا وضع الحديد في محلول كبريتات النحاس ، فإنه يتغطى بطبقة من النحاس ويتكون أيون الحديد الثنائي .



في هذه الحالة يعطي فلز الحديد إلكترونات إلى أيون النحاس الثنائي . فيصبح الحديد متأكسداً إلى Fe^{2+} ويختزل أيون النحاس الثنائي إلى فلز النحاس .



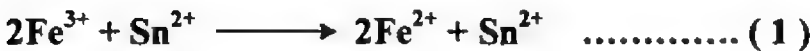
3- إن عملية ذوبان فلز الزنك في حامض الهيدروكلوريك هي أيضاً عملية تأكسد واختزال



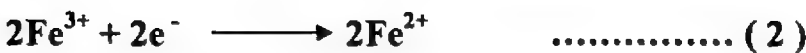
إذ اكتسب أيون الهيدروجين إلكترونات أخذها من فلز الزنك ، فتحول إلى جزيئة الهيدروجين عديمة الشحنة (أي اختزال) ، في حين تأكسد فلز الزنك إلى أيونات الزنك .

ويمكن كتابة التفاعلات التي سبق ذكرها على شكل تفاعلين منفصلين يمثل أحدهما التأكسد ويمثل الآخر الاختزال .

1- التفاعل بين أيون الحديد الثلاثي وأيون القصدير الثنائي .



مؤلف من اختزال الحديد الثلاثي كما يلي :



وتأكسد القصدير الثاني



2- التفاعل بين فلز الحديد وأيونات النحاس



يتألف في الحقيقة من معادلة اختزال أيون النحاس



ومعادلة تأكسد فلز الحديد



فالإلكترونات المنطلقات من فلز الحديد أخذها في هذه العملية .

3- ذوبان الزنك في الحامض



يتضمن اختزال H^{+} وتأكسد الزنك



وهناك كذلك أخذ أيونا الهيدروجين الإلكترونين اللذين فقدها الزنك .

وزن معادلات الأكسدة والاختزال :

Balancing of Oxidation Reduction Equation :

إن وزن المعادلة تعتمد علي معرفة عدد الإلكترونات المتبادلة فلنأخذ مثلاً

التفاعل بين أيونات البرمنجنات وبيروكسيد الهيدروجين في محيط حامضي .

فالمعادلات الآتية :



نعد شكلياً صحيحة جميعها ، فعدد الذرات والتبدلات متساوية علي الجانبين في كل هذه المعادلات . وفي الحقيقة ، فإن واحدة من هذه المعادلات (الثالثة) هي صحيحة حقاً وتعبّر كمياً عن هذه العملية بصورة كافية ، فإذا ما اخترنا خطوات التأكسد والاختزال بصورة منفصلة ، فإن المعادلة الثالثة فقط تعطي عدداً متساوياً من الالكترونات فسي الخطوتين .

ولكي يتم وزن المعادلات التأكسدية - الاختزالية يجب أن نكتشف عدد الالكترونات التي يفقدها العامل المختزل والتي يأخذها أو يكتسبها العامل المؤكسد وهذا يسهل عمله إذا ما عرفت معادلات تفاعل نصف الخلية للمنظومة التأكسدية والاختزالية المعنية . ففي المثال المذكور آنفاً إذا ما كتبنا معادلتى نصف الخلية .



فإننا نستطيع أن نرى حالاً 5 جزيئات فوق أكسيد الهيدروجين ستعطي 10 الالكترونات والتي يأخذها أيونان من البرمنجنات ومن هذه النسبة يمكن موازنة المعادلة موازنة سهلة تامة .

وعامة أن وزن المعادلات التأكسدية - الاختزالية ينبغي أن تجري علي وفق الخطوات الآتية

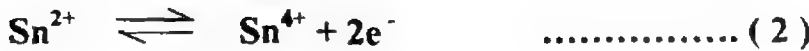
- 1- تعيين نواتج التفاعل .
- 2- وضع تفاعلي التأكسد والاختزال بمعادلات تفاعل نصف الخلية .
- 3- اضرب كل معادلة نصف خلية بمعامل بحيث يكون كل من المعادلتين يحتوي علي نفس العدد من الالكترونات .
- 4- أخيراً اجمع هذه المعادلات واحذف المواد التي تظهر علي جانبي المعادلة الناتجة . ومن الممكن توضيح العمليات المذكورة بالأمثلة الآتية :-

مثال توضيحي :-

صف التفاعل الذي يجري بين Sn^{2+} , Fe^{3+}

أ- يجب أن نعرف بأن النواتج هي Sn^{4+} , Fe^{2+}

ب- تفاعلات نصف الخلية هي كما يأتي :



ج - إذا ضربنا المعادلة (1) بالعدد 2 وجمعنا المعادلتين نحصل علي المعادلة الآتية :



والتي يمكن تبسيطها إلي :-



العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة الهامة :-

Importance Oxidizing and Reducing agents :

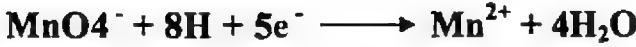
تعرض هنا عدداً من العوامل المؤكسدة والمختزلة ذات الأهمية في التفاعلات التي يمكننا من الكشف عن الأيونات وتعيينها .

أ - العوامل المؤكسدة المهمة :-

1- برمنجنات البوتاسيوم :

وهي مادة في حالتها الصلبة تعطي محلولاً مائياً بنفسجياً يميز هذه المادة .
وهذه المادة مؤكسدة قوي تعمل علي وفق الـ pH الوسط التفاعلي .

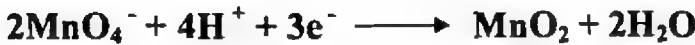
أ - في الوسط الحامضي تختزل بواسطة 5 إلكترونات .



إذ يتغير عدد التأكسد للمنجنيز من +7 إلي +2 كما هو مبين في المعادلة السابقة .
إن بعض التفاعلات المهمة التي تتجز بواسطة أيونات البرمنجنات في محيط حامضي هي :



ب - في محلول وسط متعادل أو قاعدي ضعيف تختزل البرمنجنات الي ثاني أكسيد الكربون إذ يتغير عدد التأكسد للمنجنيز من +7 إلي +4



وكمثال علي ذلك أيضاً تأكسد المنجنيز الثنائي .



ونظراً لتكوين أيون الـ H^+ فقد ينعكس التفاعل لذا يجب استعمال محلول منظم **Buffer solution** يستعمل هذا التفاعل في معايرة المنجنيز وتعيينه كمياً إذ يستعمل أكسيد الزنك ZnO بوصفه منظماً .

جـ - في محلول قاعدي قوي ($\text{pH} = 13$ أو أكثر) تختزل البرمنجنات الي أيون البرمنجنات بفقدان إلكترون واحد كما يأتي :

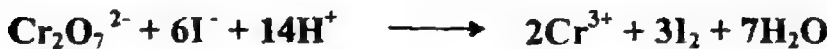


إذ يكون عدد التأكسد للمنجنيز $+6$ وتظهر البرمنجنات لوناً أخضر مميزاً . فعندما تسخن البرمنجنات مع القلويات يحدث التفاعل الاختزالي وينطلق الأوكسجين .



2- دايكرومات البوتاسيوم : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

وتعد هذه المادة مؤكسداً قوياً وهي مادة حمراء برتقالية في حالتها الصلبة تنتج محلولاً مائياً برتقالياً . تختزل أيونات الدايكرومات في المحلول الحامضي القلوي إلي الكروميوم الثلاثي كما في المعادلة الآتية :

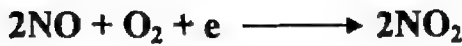


3- حامض النتريك : HNO_3

يعتمد التأثير التأكسدي لحامض النتريك على قوة تركيزه ودرجة حرارة المحلول وعادة يتكون أكسيد النتروجين في عملية اكتساب ثلاثة إلكترونات .



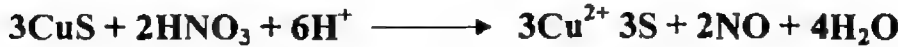
إن غاز NO عديم اللون ولكنه يتفاعل مباشرة مع أوكسجين الهواء فيتكون غاز ثاني أكسيد النتروجين .



ويمكن سكب حامض النتريك (مزيج 1 : 1 حامض النتريك المركز والماء) على برادة حديد مع تسخين الخليط ، فنستطيع أن نرى الحديد يعطي غاز عديم اللون .



يستعمل حامض النتريك المركز أو نصف المركز غالباً لإذابة الفلزات والراسب حسب التفاعلات الآتية :



ونظراً لأن حامض النتريك تحت الظروف التي تجري فيها هذه التفاعلات لا يكون متفككاً كلياً نستعمل الصيغة HNO_3 في المعادلات المذكورة آنفاً .

4- الهالوجينات : $\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2$

يعتمد فعل الهالوجينات على تحول جزيئاتها المتعادلة بطريقة كهربائية الي أيوناتها بقبولها للإلكترونات



تقل القدرة التأكسدية للهالوجينات بزيادة الكتلة الذرية النسبية لها فالأيود مؤكسد معتدل في حين يعمل أيون اليود غالباً بوصفه مختزلاً . وفيما يأتي عدداً من التفاعلات التي تستعمل في التحليل نذكر



5- الماء الملكي : Aqua Regia

إن الماء الملكي مزيج من ثلاثة أحجام من حامض الهيدروكلوريك المركز وحجم واحد من حامض النتريك المركز وهو عامل مؤكسد قوي ، قادر علي أكسدة الفلزات النبيلة وإذابتها Noble Metals كالذهب والبلاتين . وتأثيره علي أساس تكوين الكلور كما في المعادلة المبسطة الآتية :

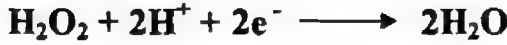


وفي الحقيقة تتكون نواتج أكثر في إثاء العملية فمثلاً يكون كلوريد النتريزيل ويمكن الكشف عنه بسهولة ، يمكن التعبير عن انحلال الذهب بالمعادلة الآتية :



6- فوق أكسيد الهيدروجين : H_2O_2

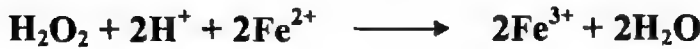
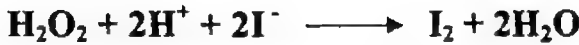
يعمل فوق أكسيد الهيدروجين بوصفه عاملاً مأكسداً و عاملاً مختزلاً فعمله التأكسدي يقوم علي أساس اكتساب إلكترونين في محيط حامضي كما توضحه المعادلة الآتية :



أما عمله بوصفه مختزلاً ، فإنه يقوم علي أساس إطلاق إلكترونين و غاز الأوكسجين



إن عمل فوق أكسيد الهيدروجين التأكسدي - الاختزالي يعتمد نسبياً علي القوة التأكسدية النسبية أو القوة الاختزالية النسبية للمواد التي تتفاعل معه وعلي الأس الهيدروجيني pH للمحلول مثلاً مع فوق أكسيد الهيدروجين في محيط حامضي .



وهو يستطيع أن مؤكسداً في وسط قاعدي أيضاً فمثلاً المحلول القاعدي المحتوي علي كروميوم ثلاثي يمكن أن يتأكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين إلي الكروم الرباعي .



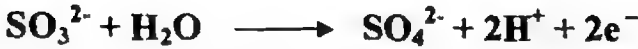
كذلك يمكن إنجاز الاختزال بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محيط حامضي أو محيط قاعدي .



ب - العوامل المختزلة المهمة :-

1- ثاني أكسيد الكبريت SO₂ أو حامض الكبريتوز H₂SO₃ :

عندما يذاب SO₂ في الماء يكون حامض الكبريتوز الذي هو مختزل قوي ويقوم علي أساس تحول أيون الكبريت Sulphite SO₃²⁻ إلي أيون الكبريتات Sulphate إذ يتحول العدد التأكسدي للكبريت من 4+ إلي 6+ وعليه ينطلق الكثرونات في العملية :



يستعمل الكاشف أحياناً بزيادته علي شكل كبريتيت الصوديوم Na₂SO₃ إلي المحلول المخصص المراد اختزاله واليك عدداً من التفاعلات مع الـ SO₃²⁻.

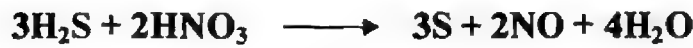


2- كبريتيد الهيدروجين H₂S :

يستعمل غاز كبريتيد الهيدروجين محلوله المائي المشبع بوصفه مرسباً في التحليل الوصفي غير العضوي فإذا وجدت أيونات مؤكسدة في المحلول مثل Cr₂O₇²⁻ أو MnO₄⁻ أو Fe³⁺ أو ASO₄³⁻ أو مواد مثل HNO₃ أو Cl₂ فإنها تعاني تأكسداً فيتكون عنصر الكبريت S .



وإن رواسب الكبريتيدات المتكونة ستحتوي لذلك علي الكبريت الحر . وإن المعادلات الآتية توضح هذه الحالة .



3- حامض الهيدروايبوديك HI (أيون الأيوديد I⁻) :

إن أيون الأيوديد يختزل عدداً من المواد ويتأكسد بدوره إلى اليود



إذ يتغير العدد التأكسدي لليود من -1 إلى الصفر .

يزاد أيون الأيوديد غالباً على شكل KI ويجري الاختزال بـ I^- كما يأتي :



إذا ما حمض محلول KI بحامض الهيدروكلوريك المركز وترك المحلول معرضاً للهواء فإنه يتحول إلى اللون الأصفر ببطء .



4- كلوريد القصدير : SnCl_2

إن أيون القصدير الثنائي Sn^{2+} مختزل قوي أمين ، إذ يتأكسد إلى القصدير الرباعي Sn^{4+} وذلك بفقدان إلكترونين .



إن الأمثلة الآتية توضح الاختزالات بالقصدير الثنائي :



يتأثر محلول SnCl_2 بالأكسجين الجوي فيتأكسد متحولاً إلى القصدير



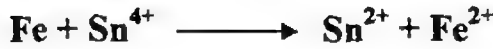
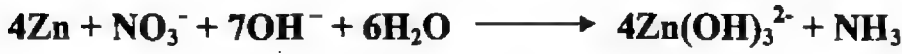
ولذلك لا يمكن حفظه معروضاً بالهواء .

5- الفلزات كالحديد والأكومونيوم والزنك :

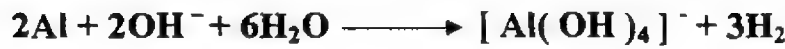
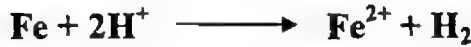
تستعمل هذه الفلزات غالباً بوصفها عوامل مختزلة وإن فعلها يعود إلى تكوين أيوناتها وإطلاق الإلكترونات أي أنها تتحول من أوطأ حالة تأكسد (تكاف) لها أيوناتها .



ويمكن استعمال الزنك مثلاً عاملاً مختزلاً في كل من المحيط الحامضي والمحيط القاعدي .



إن التفاعلات التي يحدث فيها نوبان الفلزات في الحوامض أو القلويات هي أيضاً عملية اختزال للكواشف المذبذبة كما في :



مكافئ المادة المؤكسدة أو المختزلة :-

Equivalent Weight of Oxidizing and Reducing Agents :

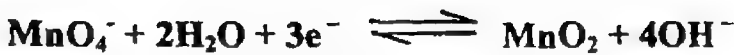
إن مكافئ المادة المؤكسدة أو المختزلة هو المول مقسوم علي عدد الالكترونات التي يكتسبها أو يفقدها مول واحد في التفاعل مثلاً



$$\frac{\text{KMnO}_4}{5} \text{ أو } \frac{\text{MnO}_4^-}{5} \text{ هو المكافئ لـ } \text{MnO}_4^-$$

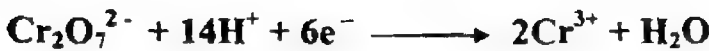
$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للبرمنجنات}}{5} = \text{الوزن المكافئ للبرمنجنات}$$

وللتفاعل



$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \text{الوزن المكافئ للبرمنجنات في هذا التفاعل}$$

وللتفاعل



$$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \text{مكافئ دايكرومات البوتاسيوم}$$

وللتفاعل



$$\frac{\text{FeSO}_4}{1} = \text{المكافئ للحديدوز}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لـ } \text{FeSO}_4}{1} = \text{المكافئ لـ } \text{FeSO}_4$$

والتفاعل



أيون الأوكزالات

$$\frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{2} = \text{الوزن المكافئ للأوكزالات}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ مكافئ}$$

والتفاعل



$$\frac{\text{SO}_3^{2-}}{2} = \text{فإن الوزن المكافئ للكبريتيت}$$

الوزن الجزئي لـ Na_2SO_4

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} = \text{أما مكافئ كبريتيت الصوديوم } \text{Na}_2\text{SO}_3$$

وتعتمد الطريقة الأخرى لحساب الوزن المكافئ لمادة مؤكسدة أو مادة علي معرفة التغير في عدد التأكسد **Oxidation Number** أو حالة التأكسد أو التكافؤ .
أن عدد التأكسد هو عدد يدل علي مقدار التأكسد أو الاختزال المطلوب لتحويل ذرة واحدة من ذلك العنصر من الحالة الحرة **Free state** إلي الحالة التي توجد في ذلك المركب . فإذا كان التأكسد ضرورياً لإحداث التغير يكون عدد التأكسد موجباً وإذا كان الاختزال هو الضروري يكون عدد التأكسد سالباً .

وتتطبق القواعد التالية لإيجاد أعداد التأكسد :

- 1- يكون عدد التأكسد للعناصر في حالتها الحرة أي غير المتحدة ، صفراً .
- 2- يكون عدد التأكسد للأوكسجين (عدا قسم من الهيدريدات) مساوياً إلى +1 .
- 3- يكون عدد التأكسد للأوكسجين (عدا في البيروكسيدات) مساوياً إلى -2 .
- 4- يكون عدد التأكسد للفلز المتحد (عدا الهيدريدات) عادةً موجباً .
- 5- يكون عدد التأكسد للجزر أو الأيون مساوياً إلى شحنته الكهربائية .
- 6- عدد التأكسد للمركبات دائماً صفر ويعين بجمع أعداد التأكسد للذرات المنفردة مضروب كل منها بعدد ذرات العنصر في جزيئة ذلك المركب .

يعين مكافئ مادة مؤكسدة بالتغير الذي يحدث في عدد التأكسد الذي يعاينه العنصر المختزل وهي كمية المؤكسد التي تدخل في تغير واحد في عدد التأكسد فمثلاً في الاختزال الاعتيادي لبرمنجنات البوتاسيوم بوجود حامض الكبريتيك المخفف إلى ملح المنجنيز الثنائي :



التغير في عدد التأكسد للمنجنيز هو من +7 إلى +2 وعليه فإن مكافئ برمنجنات البوتاسيوم يكون 1/5 مول منه وبصورة مماثلة فإن اختزال دايكرومات البوتاسيوم في محلول حامضي .

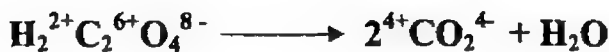


إن التغير في عدد التأكسد لذرتين من الكروميوم هو من +12 إلى +6 وإن مقدار التغير هو 6 وحدات اختزالية وعليه فإن مكافئ دايكرومات البوتاسيوم هو 1/6 مول وإيجاد مكافئ مادة مؤكسدة نقسم كتل المواد على عدد التغير في عدد التأكسد بالمول الذي يعاينه عدد من العناصر في المادة .

وبالطريقة نفسها يعين الوزن المكافئ لمادة مختزلة بالتغير في عدد التأكسد الذي يعانيه العنصر المتأكسد في تلك المادة . فلاستخراج مكافئ الحديد الثنائي في كبريتات الحديدوز الذي يتأكسد إلى كبريتات الحديد .



إذ التغير في عدد التأكسد بمول من الحديد هو من +2 إلى +3 أو بوحدة واحدة من التأكسد ، وعليه فإن مكافئ الحديد الثنائي في كبريتات الحديدوز هو مول واحد . ولناخذ التفاعل المهم الآخر وهو تأكسد حامض الأكساليك إلى ثاني أكسيد الكربون والماء .



فإن التغير في عدد التأكسد لذرتين من الكربون هو من +6 إلى +8 أي بوحنتين من وحدات التأكسد ولذلك فإن مكافئ حامض الأكساليك هو 1/2 مول . وعلي العموم يمكن أن يقال :

1- إن مكافئ عنصر يشترك في تفاعل تأكسدي - اختزالي هو كتلته الذرية مقسومة على التغير في عدده التأكسدي .

2- عندما تعاني ذرة في جزيئة معقدة تغيراً في عدد التأكسد (عملية تأكسد أو اختزال) فإن مكافئ المادة هو المول مقسم على التغير في عدد التأكسد للعنصر المؤكسد أو المختزل . فإذا وجد أكثر من ذرة للعنصر المتفاعل فإن المول يقسم على التغير الكلي في عدد التأكسد .

والجدول التالي يبين بعض العوامل المؤكسدة والمختزلة الشائعة .

جدول العوامل المؤكسدة والمختزلة المهمة المستعملة في الأغراض التحليلية

المادة	العنصر أو الجذر المتفاعل	عدد التأكسد للغضار الفعال	نوع الاختزال	عدد التأكسد الجديد	التفصلان في عدد التأكسد	الالكترونات المكتسبة
ملح BMnO_4	MnO_4^-	7+	Mn^{2+}	2+	5	5
متنقل BMnO_4	MnO_4^-	7+	MnO_2	4+	3	3
لاذوي BMnO_4	MnO_4^-	7+	MnO_4	6+	1	1
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr_2O_7	6+	Cr^{3+}	3+	3	3
HNO_3	NO_3^-	5+	NO	2+	3	3
مخفف HNO_3	NO_3^-	5+	NO_2	4+	1	1
مركز HNO_3	NO_3^-	5+	NO_2	4+	1	1
Cl_2	Cl	0	Cl^-	1-	1	1
Br_2	Br	0	Br^-	1-	1	1
I_2	I	0	I^-	1-	1	1
$1\text{HNO}_3:3\text{HCl}$	Cl	0	Cl^-	1-	1	1
H_2O_2	O_2	1-	O^{2-}	2-	1	1
Na_2O_2	O_2	1-	O^{2-}	2-	1	1
KClO_3	ClO_3^-	5+	Cl^-	1-	6	6
KIO_3	IO_3^-	5+	I^-	1-	6	6
NaOCl	OCl^-	1+	Cl^-	1-	2	2
Na_2SO_4	SO_3^{2-}	4+	SO_4^{2-}	6+	2	2
H_2S	S^{2-}	2-	S^0	0	2	2
FeSO_4	Fe^{2+}	2+	Fe^{3+}	3+	1	1
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_3^{2-}$	3+	CO_2	4+	1	1
Na_3ASO_3	ASO_3	3+	ASO_4^{2-}	5+	2	2

إننا الآن في موقف يمكننا أن نفهم بوضوح أكثر سبب تغير مكافئات عدد من المواد بتغير التفاعلات سنأخذ مثالين مألوفين لغرض التوضيح .

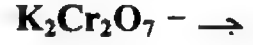
إن المحلول الاعتيادي لكبريتات الحديدوز الثنائي $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ له مكافئ 1 مول عندما يستعمل لمختزل أما مكافئه عند استعماله كمسب مع محلول الأمونيا فهو $\frac{1}{2}$ مول .

مثال :

كم جراماً من المواد المؤكسدة الآتية يعادل الوزن المليمكافئ الجرامي لكل منها .

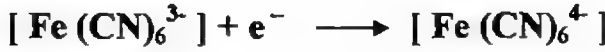


ب- $KMnO_4$ بوجود حامض وبوجود قاعدة .



الحل :

أ- $K_3Fe(CN)_6$ يعطي هذا الملح في المحلول المائي أيونات الفيريسيانيد التي تختزل إلى أيونات (الفيروسيانيد)



وعليه فالتغير في العدد التأكسدي للحديد هو من 3+ إلى 2+

$$\frac{K_3Fe(CN)_6}{1.0} = 0.329 \text{ جم}$$

ب- $KMnO_4$ بوجود حامض يختزل إلى أيونات المنجنيز .



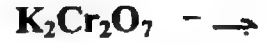
فالتغير في العدد التأكسدي للمنجنيز هو من 7+ إلى 2+

$$\text{الوزن المليمكافئ} = 0.0316 \frac{KMnO_4}{5000} \text{ جم}$$

وتختزل البرمنجنات في المحلول القاعدي إلى MnO_2 يتغير في عدد التأكسد مقداره من 7+ إلى 4+



وعليه فالوزن المكافئ هو $\frac{1}{3}$ الوزن الجزيئي

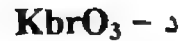


تختزل أيونات الدايكرومات اعتيادياً إلى أيونات الكروميك

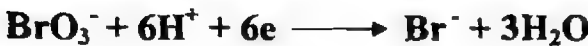


والتغير في العدد التأكسدي لكل ذرة كروم هو 3 (من 6+ إلى 3+) أو أن التغير في أيونات الكرومات يكون 6 وعليه

$$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6000} = 0.049$$



تختزل البرومات إلى البروميد فيتغير العدد التأكسدي للبروم من 5+ إلى 1- أو أن مقدار التغير هو 6 .



$$\frac{\text{KBrO}_3}{6000} = 0.0278 \text{ جم}$$

ولما كان تركيز المحاليل في التسحيحات التأكسدية - الاختزالية مماثلاً لتلك التي في التسحيحات الحامضية القاعدية ومبيناً على أساس مكافئ الهيدروجين فإن الطرق العامة للحسابات تكون متماثلة وهكذا فإن محلولاً عيارياً واحداً من العامل المؤكسد سيؤكد بالضبط لیتراً واحداً من محلول عياري لمادة مختزلة أو لیترين من محلول نصف عياري وعليه تطبق نفس الصيغة الحسابية الآتية :

العيارية × الحجم بالمللترات × الوزن المليمكافئ = الوزن بالجرامات × مل ×
المليمكافئ = ع × وزن المادة المجهولة

$$mls \times N_s \times meq wt_x = gram_x$$

وعليه فإن النسبة المئوية للمادة في النموذج المأخوذ للتحليل

$$\% X = \frac{mls \times N_s \times meq Wt_x}{wt.of sample} \times 100$$

وزن المادة المجهولة

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة المجهولة}}{\text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}} = \text{النسبة المئوية للمادة المجهولة}$$

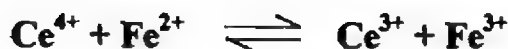
وزن النموذج المأخوذ للتحليل

$$\frac{\text{حجم المحلول القياسي (مل)} \times \text{عيارية المحلول القياسي} \times \text{الوزن المكافئ للمادة المجهولة}}{\text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}}$$

نظرية الأكسدة والاختزال العيارية : Theory of Redox Titrations

تغير جهد القطب في أثناء معايرة مادة مختزلة بمادة مؤكسدة . وفي حالة المعايرة التأكسدية يمكن أن نأخذ أولاً مثلاً علي ذلك حالة بسيطة من هذا النوع من التفاعلات التي تتضمن تبديلاً تكافئياً فقط في الأيونات ، ولا تعتمد نظرياً علي تركيز الهيدروجين والمثال الملائم لهذه الأغراض التوضيحية معايرة 100 سم³ من محلول (II) Fe N مع سيريوم 0.1 N بوجود حامض الكبريتيك المخفف .

إن معادلة التفاعل التأكسدية الاختزالية لهذا التفاعل هي



إن الكمية التي تقابل $[H^+]$ في المعادلات الحامضية القاعدية هنا هي النسبة $\frac{[OX]}{[Red]}$ حيث يوجد عندنا هنا منظومتان من هذا النوع هما :

$$(1) \dots\dots\dots \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \text{ وقطب أيوني}$$

$$(2) \dots\dots\dots \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \text{ وقطب أيوني}$$

وإذا طبقنا معادلة نرنست على المنظومة (1) عند درجة 25 م° تكون قيمة جهد القطب لها كما يأتي :-

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

ومن جداول جهود الأقطاب القياسية نجد أن $E_1 = 0.75$ فولت وعليه تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

يكون جهد القطب بالطريقة نفسها للمنظومة (2) كما يأتي

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

ويكون ثابت التوازن لهذا التفاعل

$$\text{Log } K = \log \frac{[Ce^{4+}] [Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}] [Fe^{2+}]}$$

$$= \frac{1}{0.059} (1.45 - 0.75)$$

$$= 11.84$$

أو أن :

$$K = 7 \times 10^{11}$$

وتدل قيمة ثابت التوازن الايجابية العالية علي أن التفاعل يجري بصورة تامة وكاملة وهو صالح لإجراء المعايرة والتعيين الكمي للحديد .

في أثناء زيادة محلول سيريوم (IV) إلي أن تصل إلي نقطة التكافؤ يكون تأثيره هو في أكسدة الحديد الثنائي وبالنسبة .

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

فعند زيادة 10 سم³ من محلول الكاشف المؤكسد وهو محلول Ce^{4+} إلي 100 سم³ من محلول الحديد الثنائي يصبح الحجم الكلي 110 سم³ وعليه فإن تركيز Fe^{3+} المتكون يكون :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$\therefore N_2 = \frac{10 \times 0.1}{110}$$

وتركيز $[Fe^{2+}]$ المتبقي بعد التفاعل مع 10 سم³ من محلول السيريوم

$$Fe^{2+} = \frac{90 \times 0.1}{110}$$

$$E_1 = 0.75 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

وعليه فإن :

$$E_1 = 0.75 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{10 \times 0.1}{110}}{\frac{90 \times 0.1}{110}}$$

$$E_1 = 0.75 + 0.0591 \log \frac{10}{90}$$

$$= 0.75 - 0.059$$

$$= 0.69 \text{ فولت}$$

وبالطريقة نفسها نحسب E_1 عند زيادة 20 مل من محلول السيريوم الرباعي إذ تكون

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{20}{80}$$

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{1}{4}$$

ونستمر بزيادة محلول السيريوم وحساب الجهد فعند زيادة 50 مل من المحلول المؤكسد تكون :

$$E_1 = E_2^0 = 0.75 \text{ فولت}$$

وعند زيادة 90 سم³ تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{90}{10}$$

$$= 0.87 \text{ فولت}$$

وعند زيادة 99 سم³ من المحلول المؤكسد تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log 99$$

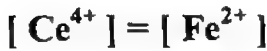
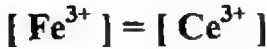
$$= 0.87 \text{ فولت}$$

وعند زيادة 99 سم³ (أي قبل نقطة التكافؤ بـ 0.1 سم³) تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{99}{0.1}$$

$$= 0.93 \text{ فولت}$$

أما عند نقطة التكافؤ أي زيادة 100 سم³ من محلول السيريوم الرباعي إلى 100 سم³ من محلول الحديد الثنائي فيكون

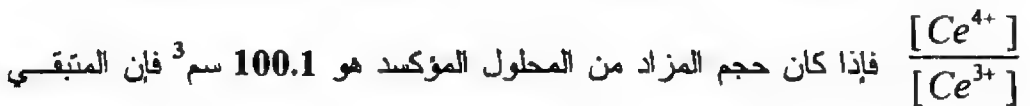


ويحسب جهد القطب كما يأتي :

$$E = \frac{E^1_0 + E^2_0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2}$$

$$= 1.10$$

وبعد هذه النقطة فإن الاستمرار في زيادة محلول السيريوم الرباعي يعني زيادة نسبة



من حجم Ce^{4+} هو 0.1 سم³ وإن تركيزه عندئذ يكون $\frac{0.1 \times 0.1}{100.1}$ من إستخدام

القانون .

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

أما حجم Ce^{3+} فيكون $\frac{0.1 \times 0.1}{100.1}$ ومن ثم فإن

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_2 = 1.45 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{0.1 \times 0.1}{100}}{\frac{100 \times 0.1}{100}}$$

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{0.1}{100}$$

$$= 1.27 \text{ V}$$

وعند زيادة 101 سم³ تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.059 \log \frac{1}{100}$$

$$= 1.33 \text{ V}$$

وعند إضافة 110 سم³ تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log 10$$

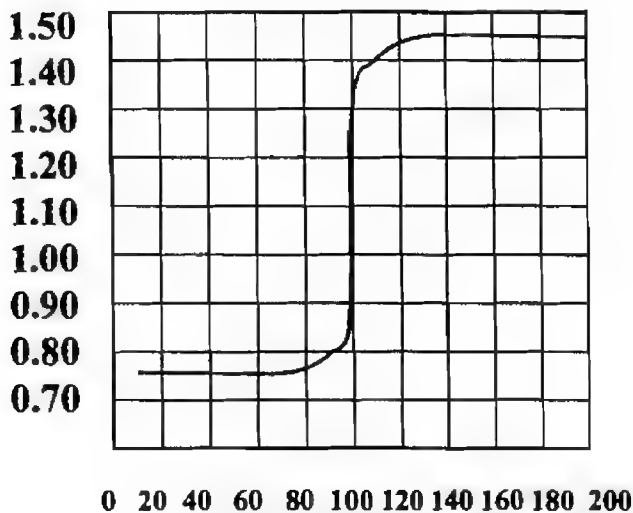
$$= 1.33 \text{ V}$$

وعند زيادة 101 سم³ تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{90}{100}$$

$$= 1.45 \text{ V}$$

ومن ربط العلاقة بين الحجم المزداد من محلول الكاشف المؤكسد وقيم جهود الاختزال المحسوبة نحصل علي الشكل التالي



الشكل رسم يبين معايرة 100 سم³ من محلول 0.1 M Fe²⁺ مقابل محلول 0.1 M Ce⁴⁺

ولغرض استنتاج الصيغة الرياضية التي مر ذكرها لحساب جهد القطب عند نقطة التكافؤ نتبع ما يأتي :

فللتفاعل التأكسدي الاختزالي .



حيث a , b عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة في الحالتين يكون الجهد عند نقطة التكافؤ .

$$E_0 = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a + b}$$

حيث أن E_1^0 تعود للـ $[OX_1 : Red_1]$ والـ E_2^0 تعود للـ $[OX_{11} : Red_1]$ وأنه لمن المرغوب أن نحسب تركيز الحديد الثنائي في النقاط الواقعة بجوار نقطة التكافؤ فعند زيادة 99.9 سم³ من محلول Ce (IV) نجد أن المتبقي من

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.1 \times 0.1}{199.9}$$

$$= 5 \times 10^{-5} \text{ Mole / l}$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 4.3$$

وإن التركيز عند نقطة التكافؤ نحدد بما يأتي :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \sqrt{K} = \sqrt{7 \times 10^{11}}$$

والآن بما أن $0.05 N = [Fe^{3+}]$ وعليه فإن

$$[Fe^{2+}] = \frac{5 \times 10^{-2}}{8.5 \times 10^5} = N \times 6 \times 10^{-8}$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 7.2$$

وعند زيادة 100.1 سم³ من محلول Ce^{4+} يكون جهد الاختزال 1.27 فولت ويكون تركيز محلول Fe^{3+} غير متغير عملياً عند $5 \times 10^{-2} N$ ونستطيع حساب تركيز Fe^{2+} بدقة كافية لأغراضنا من المعادلات الآتية :

$$E = E_1^0 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$1.27 = 0.75 + 0.591 \log \frac{5 \times 10^{-2}}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-10}$$

$$pFe^{2+} = 10$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 10$$

وهكذا فإن pFe^{2+} تتغير عن 4.3 إلى 10 بين 0.1 % قبل و 0.1 % بعد نقطة التكافؤ ، إن هذه المقادير ذات أهمية في اختيار الدلائل لاكتشاف نقطة التكافؤ .

ومن الواضح أن التغير الحاد في الجهد حوالي نقطة التكافؤ يعتمد علي الجهود القياسية لمنظومتَي التأكسد والاختزال المتعلقةتين ببعضها وعلي ثابت التوازن للتفاعل وهو معتمد علي التركيز ما لم تكن صغيرة جداً .

الأدلة الذاتية : Self – Indicators

يمكن استعمال برمنجنات البوتاسيوم دليلاً ذاتياً ، حيث يزول لون البرمنجنات قبل نقطة التكافؤ وذلك لاختزال البرمنجنات إلي أيون المنجنيز الثنائي ، ولكن بزيادة قطره زائدة بعد نقطة التكافؤ يتخذ المحلول لوناً قرمزيّاً أو أرجوانياً واضحاً ، ويستعمل البود (I_2) ولون كبريتات السيريك لتمييز نقطة التكافؤ .

ولكن التغير في لون هذه المحاليل ليس قوياً كما في حالة برمنجنات البوتاسيوم . ومن عيوب هذه الطريقة وجود كمية زائدة من المادة المؤكسدة عند نهاية التسحيح .

الأدلة الخاصة : Specific – Indicators

تعد الدلائل الخاصة مركبات كيميائية تتفاعل بوجه خاص مع أحدي مواد المعايرة مثل النشا الذي يكون معقداً أزرق اللون مع اليود ويختفي اللون باختفاء اليود ويعود بوجوده كما يسلك أيون الثايوسيانات SCN^- بوصفه دليلاً خاصاً في معايرة الحديد (III) إذ يكون SCN^- مركباً معقداً أحمر اللون مع الحديد (III) ويختفي بزيادة الحديد (III) لاختراله إلى الحديد (II) .

الأدلة الخارجية : External – Indicators

تستعمل هذه الدلائل فيما يسمى بالاختبار النقطي **Spot test** وذلك عندما لا يتوفر دليل داخلي **Internal indicator** ملائم مثلاً أيون الفيريسيانيد **Ferri-cyanide ion** المستعمل لاكتشاف أيون الحديدوز بتكوين سيانيد الحديدك الحديدوزي الأزرق علي صفيحة اختبار **Spot plate** خارج إناء التسحيح .

أدلة الأكسدة و الاختزال : Oxidation - Reduction Indicators

وهي الدلائل التي تعاني نفسها تأكسداً واختزالها في أثناء عملية المعايرة فيكون لها لون خاص في حالة التأكسد ولون آخر في حالة الاختزال وهي أنواع من المواد العضوية أو تكون حوامض ضعيفة يمكن أن نرمز لها بـ **In** وتمثل بوصفها مجموعة تأكسدية اختزالية بما يأتي :



إذ يظهر من المعادلة أن الكترونا واحداً اكتسب كما أنه لم يدخل أيون الهيدروجين في هذا التفاعل ولنفترض أن لوني الشكل المؤكسد والشكل المختزل مختلفان كما هو مشار إليه في المعادلة المذكورة آنفاً .

إن معادلة الجهد لمثل هذه المنظومة هي :

$$E = E_1^{\circ} - 0.059 \log \frac{[In] B_{لون}}{[In^{+}] A_{لون}}$$

إذ أن E_1° هي الجهد القياسي لمزيج الدليل ، ومن المعلوم أن العين البشرية لا تميز لونين في مزيج إلا إذا كان أحدهما عشرة أضعاف الآخر ولنفتراض أن النسبة هي $\frac{10}{1} \frac{[In]}{[In^{+}]}$ فإن العين لا ترى إلا اللون A أي أنه لروية اللون B فإن :

$$E = E_1^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{10}{1} = E_1^{\circ} - 0.059$$

ولروية اللون A فإن :

$$E = E_1^{\circ} - 0.059 \log \frac{10}{1} = E_1 + 0.059$$

وبالطرح ينتج أن

$$E^{\circ} = \pm : 12 \times 0.059 = \pm 0.12 \text{ V فولت}$$

ولذا فإن تغيراً في الجهد مقداره 0.12 فولت مطلوب للحصول على تبديل لون السدليل ويسمى الجهد الذي يتم عنده التبديل للون الدليل بالجهد الانتقالي :

وإن الجدول الآتي يضم عدداً من الأدلة التأكسدية الاختزالية الحقيقية والتبدلات اللونية لها والجهود الانتقالية **Transition – Potentials** لمزيج الدليل .

الدليل	الاسم الإنجليزي	لون الاختزال	لون التأكسد	فولت	الظروف
فينوسافرانين	Phenosafranine	عديم اللون	احمر	0.28	1 M حامض
رباعي السلفونات النيلي	Indigoterasule fonate	عديم اللون	أزرق	0.36	1 M حامض
أزرق الميثيلين	Methylene Blue	عديم اللون	أزرق	0.53	1 M حامض
ثنائي فئيل الأمين	Diphenylamine	عديم اللون	بنفسجي	0.76	حامض الكبريتيك
ثنائي فئيل أمين حامض السلفونيك	Diphenylamine sulfonic	عديم اللون	احمر بنفسي	0.85	حامض مخفف
ثنائي ميثيل الفيروين	5,6-Dimethyl ferroin	عديم اللون	احمر بنفسي	0.97	حامض الكبريتيك 1 M
أربوجلوسين	Erioglucine A	اصفر مخضر	احمر مزرق	0.98	0.5 M H ₂ SO ₄
فيروين	Ferroin	احمر	أزرق فاتح	1.11	1 M H ₂ SO ₄
نتروفيروين	Nitroferroin	احمر	أزرق فاتح	1.25	1 M H ₂ SO ₄

اختيار الدليل :-

من الواضح أن الدليل يجب أن يغير لونه عند أو قريبة جهد نقطة التكافؤ Equivalence Potential فإذا كان التسحيح ملائماً فإنه يعطي تبديلاً حاداً في الجهد عند نقطة التكافؤ وهذا يجب أن يكون كافياً ليؤدي إلى تغير لون الدليل .
إن المثالين الآتيين يوضحان الأسلوب الذي يجب إتباعه لاختيار الدليل المناسب .

مثال 1 :-

أي دليل يجب أن ينتقي لتسحيح الحديد بمحلول كبريتات السيريوم ؟
إن جهد نقطة التكافؤ لهذا التفاعل هي 1.19 فولت (وذلك من المنحنى العياري)



إذ أن الجهد عند نقطة التكافؤ تكون

$$E_{EP} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

إذ أن (n_1 و n_2 عدد الالكترونات لكل حالة) ويساوي كل منها إلي واحد

$$E_{EP} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{L + L}$$

$$= \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.74 + 1.45}{2}$$

$$= 1.11 \text{ فولت}$$

وعلي وفق ذلك يجب أن نعود إلي جدول الدلائل التأكسدية الاختزالية ونختار الدليل الذي له جهد انتقالي يقرب من هذه القيمة ومنه نجد أن الجهد الانتقالي للفيريون هو المناسب والحقيقة أن الفيريون ذو الجهد الانتقالي 1.11 فولت يستعمل عادة لمثل هذا التسحيح .

تجري هذه المعايرة عادة في محيط من حامض الكبريتيك وإن جهد المنظومة يمكن حسابه باستعمال الجهود الفورمالية ولذا فإنه عند نقطة التكافؤ في مثل هذه الظروف

$$E_{EP} = \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06 \text{ V} .$$

وهكذا فإن الجهد الانتقالي للفيريون أقرب إلي هذه القيمة من النيتروفيريون . إن الجهد القياسي للفيريون هو 1.06 فولت ولكن التبديل اللوني له يحدث عند 1.11 فولت.

مثال 2 :-

ما قيمة الجهد الانتقالي لدليل يبدل لونه عند تأكسد كل أيون الحديدوز عدا 0.1 % إلى أيون الحديدك ؟

يمكن حساب قيمة الجهد الانتقالي من المعادلة

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{1}{1000}$$

$$E = 0.77 - 0.059 \log \frac{1}{1000}$$

$$E = 0.77 + 0.18 = 0.95 \text{ V}$$

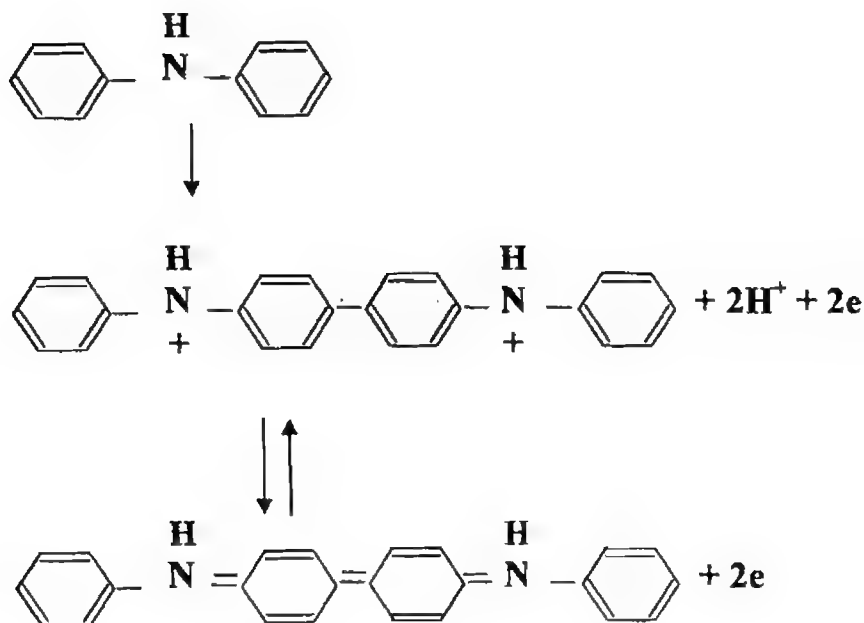
إن هذه القيمة للجهد الانتقالي تتفق مع قيم الجهود الواقعة قرب نقطة التكافؤ في منحنى تسحيح الحديد مع السيريوم والتي يكون عندها حوالي 99.9 % من الحديدوز قد تأكسد وفي هذه الحالة يكون الخطأ العياري مهملاً .

التركيب الكيميائي لأدلة الأكسدة والاختزال :

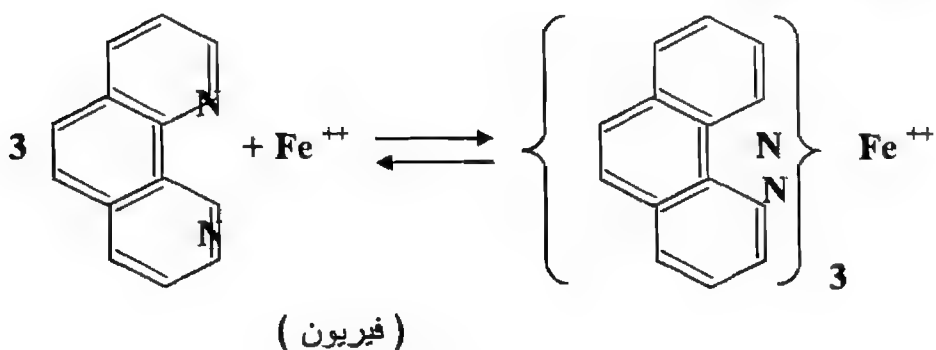
إن أدلة الأكسدة والاختزال التي أشرنا إليها في هذا الباب هي جزيئات عضوية تعاني تبديلاً بنائياً عندما تتأكسد أو تختزل . ولا يتوفر إلا عدد قليل من هذه الدلائل موازنة بالدلائل الحامضية - القاعدية ، ولم تدرس كيميائياً دراسة واسعة ولكن التبدلات البنيوية التي تكون سبباً للتغيرات اللونية معروفة لعدد من هذه المواد .

سنأخذ هنا مثالين هما سلفونات دايفنيل أمين الصوديوم وأورثو فينانثرولين الحديدوز (الفيريون) لقد كان دايفنيل الأمين واحداً من أوائل الدلائل التأكسدية الاختزالية التي استعملت استعمالاً واسعاً في التحليل الحجمي . ونظراً لأن هذا المركب

قليل الذوبان في الماء ، ولأن أيونات النتجستات وكلوريد الزئبقيك تتداخل في تأثيره ، فإنه يفضل استعمال ملح الصوديوم أو الباريوم لحامض دايفنيل أمين السلفونيك أن الشكل المختزل للدليل عديم اللون والشكل المؤكسد بنفسجي غامق .
إن آلية أو ميكانيزم التبدل اللوني لهذا الدليل قد تكون كما يلي :



إن وجود منظومة مترافقة طويلة Long conjugated System مثل تلك الموجودة في الدايفنيل أمين تؤدي إلى امتصاص الضوء في المنطقة المرئية مما يؤدي إلى أن يمتص الأيون ملوناً . إن دليل الفيريون هو عبارة عن معقد الحديدوز للمركب العضوي 1 ، 10 فينانثرولين



إن كلا من نرتي النيتروجين في الفينانثرولين تحمل زوجاً غير مرتبط من الالكترونات يمكنها أن ترتبط بأيون الحديدوز ، وترتبط ثلاث جزيئات من هذا المركب العضوي مع أيون الحديدوز لتكون أيوناً معقداً أحمر اللون وإن أيون الحديدوز يمكن أن يتأكسد إلى الحديدك فيكون معقد الحديدك مع الفينونثرولين ذا لون أزرق فاتح ولذا فإن تبديلاً لونياً حاداً يحدث عند تأكسد الحديدوز إلى حديدك بوجود الفينونثرولين .



$$E = 1.06 \text{ V}$$

كما يحضر الدليل من مزج كميات متكافئة من كبريتات الحديدوز والفينونثرولين أن الملح المعقد يسمى الفيريون وكما ذكر سابقاً يحدث التبدل اللوني عند جهد مقداره 1.11 فولت ، نظراً لأن لون الفيريون أكثر شدة من لون الفيريون .

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

تم معايرة نموذج من خام الحديد وزنه 0.400 جم مع محلول KMnO_4 فكم ينبغي أن تكون قيمة عيارية KMnO_4 إذا كان ملتر واحد من الـ KMnO_4 يمثل 2.00 % من Fe_2O_3 الموجود في النموذج ؟

الحل :

أن الحديد قد تأكسد من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} ولما كان الحديد يفقد إلكترونات واحداً عند تأكسده من الحديدوز إلى الحديدك فإن الوزن المكافئ لـ Fe_2O_3 هو $\frac{2}{159.7}$. 79.8 =

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{100 \times \text{مل } \text{KMnO}_4 \times V}{\text{وزن النموذج}}$$

$$\% = \frac{\text{مل } \text{KMnO}_4 \times N \times \text{meq.wt Fe}_2\text{O}_3}{0.4} \times 100$$

ولما كان 1.00 مل KMnO_4 = 2.00 %
 إذن بالتعويض عن النسبة بـ 2.00 % مقابل حجم 1 مل KMnO_4 يكون

$$2 \% = \frac{1.00 \times N \times 0.0798}{0.4} \times 100$$

$$2.0 = \frac{1.0 \times N \times 79.8}{400} \times 100$$

$$N = 0.1 \quad \text{عيارى}$$

مثال (2)

أُنِيب 0.274 جم من مادة $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ أوكزالات الصوديوم النقية في الماء وزيد حامض الكبريتيك نمت معايرته عند درجة 70° م باستعمال 42.3 مل من محلول KMnO_4 وقد تعدت حدود نقطة النهاية ، فاجريت معايرة عكسية باستعمال 1.5 مل من محلول حامض الأوكزاليك القياسي ذي عيارية 0.102 أحسب عيارية KMnO_4 .

الحل :

إن معادلة التفاعل الأيوني هي



عدد مليمكافئات البرمنجنات = عدد مليمكافئات الأوكزالات .

مليمكافئات البرمنجنات = مليمكافئات $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + مليمكافئات $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$$N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{مللي مكافئ } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{وزن مكافئ}} + N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$\text{meq KMnO}_4 = \text{meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{meq H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Eq. wt Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} + N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$42.3 \times N = \frac{273.4}{67} + 1.5 \times 0.102$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = 0.099$$

مثال (3)

أُذيب نموذج من خام الحديد وزنه 0.6548 جم في الحامض واختزل الحديد إلى حالة الحديدوز ومن ثم تمت معايرته بـ 38.4 مل من محلول 0.107 N KMnO_4

أ - أحسب النسبة المئوية للحديد (Fe) في النموذج

ب- عبر عن النسبة بشكل Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO

الحل :

أ - عند أكسدة الحديد من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} يفقد الكترونًا واحدًا ولذا فالوزن المكافئ للحديد يكون 55.8 جرام مكافئ .

$$\text{النسبة المئوية للحديد Fe \%} = \frac{\text{مل N} \times \text{المليمكافئ}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 55.8}{0.6548} =$$

$$= 38.1 \%$$

ب- الأوزان المكافئة لكل من

$$\text{FeO} = \frac{71.8}{1} = 71.8$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{159.7}{2} = 79.8$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{231.5}{2} = 77.2$$

وعليه فإن :

$$\text{النسبة المئوية للحديد } \text{FeO} \% = \frac{\text{مل } N \times \text{المليمكافى}}{100 \times \text{وزن النموذج}}$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 71.8}{0.6548} =$$
$$= 49.1 \%$$

$$\text{النسبة المئوية لـ } \text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{38.4 \times 0.107 \times 79.8}{0.6548} \times 100 =$$
$$= 54.5 \%$$

$$\text{النسبة المئوية لـ } \text{Fe}_3\text{O}_4 \% = \frac{38.4 \times 0.107 \times 77.2}{0.6548} \times 100 =$$
$$= 25.7 \%$$

مثال (4)

ما عبارة محلول برمنجنات البوتاسيوم الذي تؤكسد 0.4 مل منه وزناً من نيتروكزالات البوتاسيوم $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تتطلب 30.0 مل من محلول 0.5 لمعاداته بوصفه حامضاً . وما قيمة 1.0 مل من KMnO_4 بدلالة وزن بالجرامات من AS_2O_3 عند معايرته مع H_3ASO_4 في محيط حامضي .

الحل :

أن الوزن بالجرامات من التتروكزالات الذي يتطلب 30 مل من محلول NaOH 0.5 عياري لمعادلته هو

$$V_s X N_s X \text{ meq. wt}_x = g m_x .$$

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4}{3.00} \times 30 \times 0.5 = \text{الوزن}$$

إن وزن التتروكزالات المؤكسد بـ 40 مل من محلول $KMnO_4$ ذي العياري ($\times N$) هو أيضاً تحسب علي القاعدة نفسها .

وزن التتروكزالات المؤكسد بالجرامات = $7 \times N \times$ المليمكافى في التتروكزالات

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{4.00} \times 40 \times N_{KMnO_4}$$

ولما كان الوزن هو نفسه في الحالتين فيكون

$$\frac{KHC_2O_4 - H_2C_2O_4 - 2H_2O}{400} \times 40 \times N_{KMnO_4}$$

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{3000} \times 30 \times 0.5 =$$

$$N_{KMnO_4} = 0.500$$

عند أكسدة الـ As_2O_3 بالبرمنجنات في محيط حامضي بتغير عدد التأكسد للزرنيخ بوحدين لكل ذرة As^{5+} — As^{3+} ولذرتين 4 وحدات ولذا فإن الوزن المليمكافى له يكون $\frac{As_2O_3}{4}$ إن الوزن بالجرامات لـ As_2O_3 =

$$N \times V \times \text{الوزن المليمكافى } As_2O_3$$

$$= 0.5 \times 1.0 \times \frac{As_2O_3}{4}$$

$$= 0.0247 \text{ جم}$$

مثال (5)

كم جراماً من H_2O_2 توجد في محلول يتطلب عند معايرته 14.1 مل من محلول $KMnO_4$ الذي كل ملتر منه يكافئ 0.0084 جم من الـ Fe (أي أنه يؤكسد تلك الكمية من الحديد من الحالة الثنائية إلى الحالة الثلاثية) وكم جراماً من الأوكسجين يتحرر من الحالة الخامسة وفي الحالة الخامسة وفي الظروف القياسية التي تجري فيها العياريّة ؟

الحل :

$$\text{عياريّة } KMnO_4 = \frac{0.0084}{Fe / 1000} = 0.15 \text{ عياري}$$

$$\text{وزن } H_2O \text{ بالجرامات} = \frac{H_2O_2}{2000} \times 0.15 \times 14.1$$

كل مول من H_2O_2 يقابل مولاً من الأوكسجين المتحرر

$$\text{وزن الأوكسجين المتحرر} = \frac{O_2}{2000} \times 0.15 \times 14.1$$

$$= 0.0337$$

ومن المعلوم أن كل مول من O_2 يحتل حيزاً 22400 مل لذلك حجم O_2 المتحرر

$$= \frac{22400}{2000} \times 0.15 \times 14.1$$

$$= 23.60 \text{ مل}$$

مثال (6)

كم جراماً من المواد المؤكسدة التالية يعادل الوزن المليمكافئ الجرامي لكل منهما :

أ - $KMnO_4$ في وسط حمضي وفي وسط قاعدي . ب - $K_2Cr_2O_7$

ج - I_2 د - H_2O_2 هـ - $KBrO_3$

الحل :

أ- في حالة برمنجنات البوتاسيوم في وسط حمضي يختزل Mn من +7 إلى +2

حسب المعادلة :



$$\therefore \text{الوزن المليمكافئ} = \frac{KMnO_4}{5 \times 1000} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5 \times 1000} = 0.03161 \text{ جرام}$$

وفي الوسط القاعدي يختزل من +7 إلى +4 .



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{KMnO_4}{3 \times 1000} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3 \times 1000} = \frac{158.05}{3000} = 0.0527 \text{ جرام}$$

ب - يختزل الكروم في ثنائي الكرومات من +6 إلى +3

$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{K_2Cr_2O_7}{6 \times 1000} = \frac{294.18}{6 \times 1000} = 0.04903 \text{ جرام}$$

ج - في حالة اليود يختزل إلى يوديد :



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{I_2}{2 \times 1000} = \frac{253.8}{2 \times 1000} = 0.1269 \text{ جرام}$$

د - يدخل بيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد إلى الماء .
حسب المعادلة :



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{H_2O_2}{2 \times 1000} = \frac{34}{2000} = 0.0170 \text{ جرام}$$

هـ - تختزل البرومات إلى بروميد من +5 إلى -1 .
حسب المعادلة :



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{KBrO_3}{6 \times 1000} = \frac{166.8}{6000} = 0.0278 \text{ جرام}$$

• ملاحظة :

ومن خلال القوانين المعطاة في بداية الكتاب فإن القانون المعروف

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

يمكن أن يطبق هنا ونستنتج من خلاله الوزن للمادة المجهولة :

$$V_{ml} \times N \times \text{wt.}_{\text{meq}} = \text{وزن المادة المجهولة بالجرام}$$

ويمكن حساب النسبة المئوية للمادة في العينة المأخوذة للتحليل كالتالي

وزن المادة المجهولة

$$\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة} = \frac{100 \times \text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}}{\text{وزن المادة المجهولة}}$$

حجم المحلول القياسي (مل) \times عياريته \times الوزن المكافئ للمادة المجهولة

$$100 \times \frac{\text{وزن العينة المأخوذة للتحليل}}{\text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}} =$$

مثال (7)

لدينا عينة من الحديد الخام وزنه 0.4000 جرام عویر مع محلول برمنجنات البوتاسيوم KMnO_4 كم تكون عيارية أو نظامية محلول KMnO_4 إذا كان كل 1 ml من الـ KMnO_4 يعطي % 2.0 من Fe_2O_3 موجود في الحديد في العينة.

الحل :



نلاحظ من المعادلة أن الحديدوز تأكسد إلى حديدك وخسر إلكترون واحد ..
وبما أن لدينا ذرتين حديد في أكسيد الحديدك Fe_2O_3 يكون الوزن المكافئ

$$79.85 = \frac{159.69}{2}$$

ولحساب عيارية KMnO_4 نطبق القانون السابق .

حجم المحلول القياسي × عياريته × الوزن المكافئ

$$100 \times \frac{\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة}}{\text{وزن العينة المأخوذة للتحليل}} =$$

$$100 \times \frac{79.85 \times N_{KMnO_4} \times V_{ml} \text{ } KMnO_4}{0.4000} = \text{النسبة المئوية}$$

نعلم من المسألة أن كل 1 ml من $KMnO_4$ = 2.000 %

$$100 \times \frac{79.85 \times N_{KMnO_4} \times 1_{ml}}{1000 \times 0.4} = 2.0$$

$$\frac{1000 \times 0.4 \times 2.0}{100 \times 79.85 \times 1} = N_{KMnO_4}$$

$$0.1000 = N_{KMnO_4}$$

مثال (8)

أضيفت كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI إلى محلول ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وعویر اليود المتحرر بمحلول $Na_2S_2O_4$ عياريته 0.1 N وتطلب حجماً قدره 48.8 مل فكم جرام من $K_2Cr_2O_7$ يحتوي محلول ثاني كرومات البوتاسيوم ؟

الحل :



يعاير اليود بثيوكبريتات :



حجم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (مل) \times عياريته \times الوزن المكافئ

وزن ثنائي كرومات البوتاسيوم =

$$6 \times 1000$$

$$0.2393 \text{ جرام} = \frac{294.22 \times 0.1 N \times 48.8 \text{ ml}}{6 \times 1000} =$$

مثال (9)

أُذيبت عينة من الحديد الخام وزنها 0.6038 جرام في حمض واختزال الحديد إلى حديوز ثم عویر بمحلول KMnO_4 ذات عيارية 0.1037 وتطلب حجماً من KMnO_4 قدرة 38.42 مل .

أ- أحسب النسبة المئوية للحديد في العينة .

ب- عبر عن النسبة بشكل Fe_2O_4 , Fe_2O_3 , FeO

الحل :

أ- يتأكسد الحديد من حديوز إلى حديديك ويخسر إلكترون واحد .. فوزنه المكافئ = 55.85 جرام / مكافئ .

$$\therefore \text{النسبة المئوية للحديد} \% = \frac{55.47 \times 0.1073 \times 38.42 \text{ مل}}{1000 \times 0.6038}$$

$$= 37.87 \%$$

ب - لما كان الحديوز يتأكسد إلى حديديك فإنه يخسر إلكترون واحد وتكون الأوزان المكافئة للأكاسيد .

$$71.85 = \frac{71.85}{1} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{FeO}$$

$$79.85 = \frac{159.70}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$77.18 = \frac{231.55}{3} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \text{Fe}_3\text{O}_4$$

37.87 % ← Fe الوزن المكافئ للحديد

X ← FeO الوزن المكافئ لـ

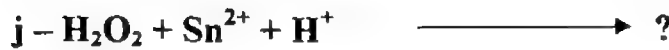
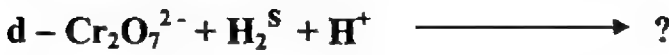
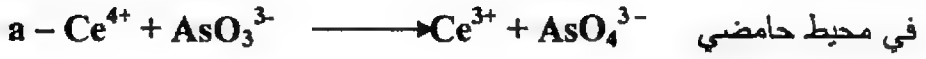
$$X = \frac{37.87\% \times 71.85}{55.85} = 48.72 \%$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{37.87\% \times 79.85}{55.85} = 54.14 \%$$

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{37.87\% \times 77.18}{55.85} = 52.33 \%$$

" الأسئـلة "

1- وازن المعادلات الآتية : زد H^+ أو OH^- و H_2O عند الحاجة لإكمال كل معادلة:



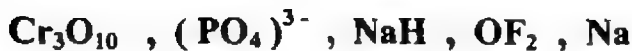
2- ما المزايا والمساوي النسبية لاستعمال كل من البرمنجنات والدايكرومات عاملين مؤكسدين .

3- لماذا يعد البرمنجنات معياراً أولاً ولماذا يجب أن يعاير محلوله كل عدة أيام بعد التحضير ؟

4- كيف يعين الحديد بمحلول الدايكرومات وما الدليل المستعمل بهذه الطريقة . لماذا يجب زيادة مزيج حامضي قبل المعايرة ؟

5- أحسب وزن الخام الذي يحتوي علي % 70 من Fe_2O_3 والذي يجب أن يوجد للتحليل بعد معاملته كيميائياً بحيث أن كبريتات الحديد المتكون يحتاج إلي 20.3 مل من محلول KMnO_4 0.1 .

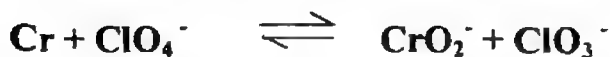
6- عرف رقم التأكسد .. وأحسب رقم التأكسد للمواد التالية :



7- وازن المعادلة التالية : ووضح عمليتي الأكسدة والاختزال والعامل المؤكسد والعامل المختزل في هذا التفاعل .



8- زن المعادلة التالية وبين العامل المؤكسد والعامل المختزل واحسب الوزن المكافئ للعامل المؤكسد والمختزل في هذا التفاعل ، بطريقة حساب رقم التأكسد .



9 - وازن المعادلة التالية بطريقة الأيون - الإلكترون الجزئية في الوسط الحمضي .



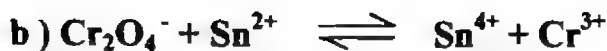
10- وازن المعادلة التالية بطريقة الأيون - الإلكترون الجزئية في الوسط القلوي .



11- أكتب معادلة نرنست لكل من التفاعلات في السؤال 7 ، 8 ، 9 ، 10

12- وازن تفاعلات الأكسدة والاختزال التالية في وسط حمضي (أضف H_3O^+ أو H_2O إذا لزم)





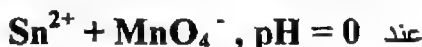
13- من التفاعلات في مسألة 12 ، عين العامل المؤكسد والمختزل .

14- أكتب معادلة نرنست للتفاعلات في المسألة 12 .

15- يستعمل الأوزون O_3 أحياناً لتنقية أو تصفية المياه وذلك كونه عامل مؤكسد قوي ونواتج تفاعله يعطي الأوكسجين غير الضار .

أحسب جهد محلول يحتوي أوزون ($P = 10^{-3} \text{ atm}$) مشبع بالهواء عند $\text{pH} = 5.3$ ($\text{O}_2 = 2.0 \text{ atm}$)

16- أحسب جهد نقطة التكافؤ للمعايرة التالية :



17- ارسم منحنى المعايرة للتفاعل السابق في المسألة 16 إذا كان حجم محلول Sn^{2+}

يساوي 50 وذات تركيز 0.1 N وتركيز محلول KMnO_4 يساوي 0.1 N .

أحسب الجهد للمحلول بعد إضافة

10 , 25 , 40 , 48 , 49 , 50 , 51 , 52 , 60 , 100 ml

18- عينة من مبيد حشري تزن 1.063 جرام حلت في حمض . واختزال As

الزرنينخ إلى زرنينخ ثلاثي As^{3+} . وعدل الرقم الهيدروجيني إلى $\text{pH} = 7$ وعير

بـ I_3^- تتطلب العينة حجماً من I_3^- يساوي 26.45 مل ذات تركيز 0.0564

عيارى لكي يصل إلى نقطة النهاية باليود مع النشاء كدليل . أحسب النسبة لـ

As_2O_3 في عينة المبيد الحشري .

19- محلول برمنجنات البوتاسيوم عويز بأوكزلات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ فإذا كان 271.2 مليجرام من أوكزلات الصوديوم تطلبت 40.21 مل من محلول برمنجنات البوتاسيوم للوصول إلي نقطة النهاية . أحسب عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم.

20- كمية من الحديد الخام تزن 497 مليجرام أذيت في حمض الهيدروكلوريك HCl واختزلت بكلوريد القصديروز SnCl_2 وعويزت ببرمنجنات البوتاسيوم ذات التركيز 0.1075 N .

فإذا تطلبت هذه العينة 47.35 مل للوصول إلي نقطة النهاية أحسب : النسبة المئوية لأكسيد الحديد Fe_2O_3 في عينة الحديد الخام .

الباب السابع

نظرية المعايرة الترسينية

الباب السابع

" نظرية المعايرة الترسيبية "

Theory of Precipitation Titration

تفاعلات الترسيب : Precipitation Reactions

يعد استعمال نترات الفضة بوصفه عامل معايرة في التحليلات العيارية من أكثر العمليات الترسيبية أهمية ولهذا تسمى هذه العملية في أحيان عديدة بالتفاعلات الفضية . Argentimetric Processes

وإذا أخذنا بنظر الاعتبار ما يحدث من تبدلات في التركيز الأيوني في أثناء معايرة 100 سم³ من محلول 0.1 M NaCl مع 100 سم³ من محلول 0.1 M AgNO₃ علماً بأن ثابت إذابة كلوريد الفضة بدرجة حرارة المختبر يساوي 1.2×10^{-10} .

بما أن التركيز الابتدائي لأيون الكلوريد Cl^- يساوي 0.1 مول/لتر فإن تركيز $\text{PCl} = 1$ وكما يأتي :

$$\text{PCl} = -\text{Log } 0.1 = -\text{Log } 10^{-10} = 1$$

وإذا ما زدنا 50 سم³ من محلول 0.1 M Ag فإنها ستتفاعل مع 50 سم³ من محلول 0.1 M NaCl وهذا يعني أن 50 سم³ من محلول 0.1 M NaCl قد بقيت فقط من الكلوريد في حجم كلي للمحلول قدرة 150 سم³ ولهذا فإن

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.1 \times 50}{150}$$

$$\text{PCl} = -\text{Log } 3.33 \times 10^{-2}$$

$$= 1.48$$

وفي حالة زيادة 90 سم³ من محلول نترات الفضة المذكور فإن ما يتبقى عندنا من كلوريد في المحلول يحسب كما يأتي :

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 10}{190}$$

$$P_{Cl^-} = -\text{Log } 5.3 \times 10^{-3}$$

$$= 2.28$$

ولما كان

$$K_{spAgCl} = a_{Ag^+} \cdot X a_{Cl^-} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$= 1.2 \times 10^{-10}$$

$$P_{Ag^+} + P_{Cl^-} = P_{AgCl}$$

$$= 9.92$$

ولأن P_{Cl^-} كما ظهر من حساباتنا المذكورة آنفاً تساوي 1.48 فإن

$$P_{Ag^+} = 9.92 - 1.48$$

$$= 8.44$$

وبإمكاننا علي وفق هذه الطريقة حساب التراكيز المختلفة للكلوريد والفضة إلي أن تصل نقطة التكافؤ وعندها يكون

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{spAgCl}}$$

$$P_{Ag^+} + P_{Cl^-} = \frac{1}{2} P_{AgCl}$$

إن هذا معناه وجود محلول مشبع من كلوريد الفضة ولا توجد زيادة من أيوناتها في المحلول عن حد الإشباع .

فإذا أردنا 100.1 سم³ من محلول نترات الفضة فهذا يعني أن :

$$[Ag^+] = \frac{0.1 \times 0.1}{200.1}$$

$$= 5 \times 10^{-5}$$

$$pAg^+ = -\text{Log } 5 \times 10^{-5} = 4.30$$

$$pAgCl = pCl^- - pAg^+$$

$$= 9.92 - 4.30 = 5.62$$

لقد وضعت القيم المحسوبة باستعمال حجوم من محلول 0.1 M AgNO₃ إلي حد 110 سم³ من محلول 0.1 M AgNO₃ بهذه الطريقة في الجدول التالي والذي يمثل التبدلات في P Ag⁺ بين 10 % قبل و 10 % بعد نقطة التكافؤ في معايرة 0.1 M NaCl و 0.1 M KI علي التوالي مقابل 0.1 M AgNO₃ كما أن الجدول يعطي نتائج مماثلة لقيم معايرة 100 سم³ من محلول 0.1 M KI مقابل 0.1 M AgNO₃ ومن فحص نتائج قيم الأس الفضي Silver – Ion exponents بأن هناك تبديلاً حاداً من تركيز أيون الفضة بجدار نقطة التكافؤ (بين 99.8 سم³ و 100.2 سم³) . وبسبب أن ثابت حاصل إذابة كلوريد الفضة أكبر بحوالي 10⁶ ليوريد الفضة فإن التبدل أكثر بروزاً ليوريد الفضة مما هو عليه عند كلوريد الفضة ولهذا يوجد تبدل حاد لتركيز أيون الفضة وهو ما يبدو واضحاً عند النظر الي المنحني العياري التالي الذي يمثل التبدلات في PAg⁺ و PI⁻ بين 10 % قبل و 10 % بعد نقطة التكافؤ في معايرة 0.1 M NaCl و 0.1 M KI علي التوالي مقابل 0.1 M

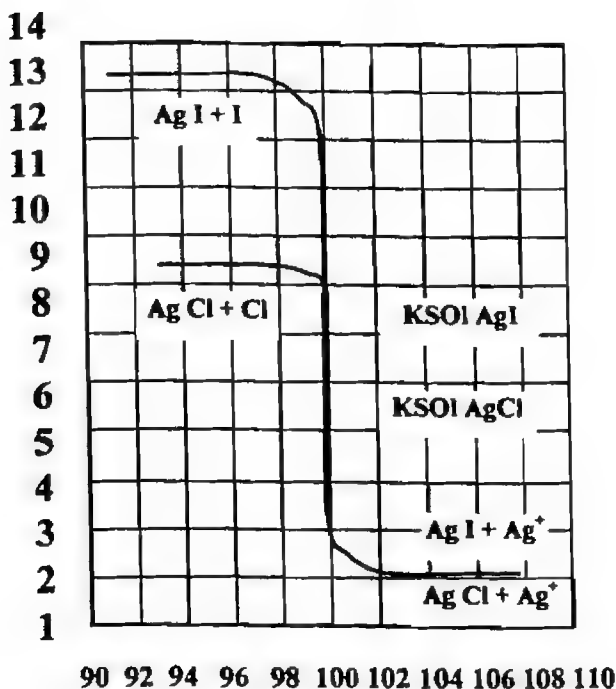
AgNO_3 ويمكن الحصول غالباً على المنحني البياني نفسه باستعمال طريقة المعايرة بمقياس الجهد **Potentiometric titration** باستعمال القطب الفضي **Silver electrode** ويمكن حساب قيم Ag^+ من قيم القوة الكهربائية الدافعة **e.m.f** وكذلك بطريقة حسابات الـ **pH**.

معايرة اليوديد		معايرة الكلوريد		سم ³ من MAgNO_3 0.1
PI^-	PAg^+	PCI^-	PAg^+	
1.0	-	1.0	-	0
1.5	14.3	1.5	8.4	50
2.3	13.5	2.3	7.6	90
2.6	13.2	2.6	7.3	95
3.0	12.8	3.0	6.9	98
3.3	12.5	3.3	6.6	99
3.7	12.1	3.7	6.2	99.5
4.0	11.8	4.0	5.9	99.8
4.3	11.5	4.3	5.6	99.9
7.9	7.9	5.0	5.0	100.0
11.5	4.3	5.6	4.3	100.1
11.8	4.0	5.9	4.0	100.2
12.2	3.6	6.3	100.5	
12.5	3.3	6.6	3.3	101
12.8	3.0	6.9	3.0	102
13.2	2.6	7.3	2.6	105
13.5	2.4	7.6	2.3	110

معايرة 100 سم³ من 0.1 M NaCl و 100 سم³ من 0.1 M KI بالتعاقب مقابل محلول من 0.1 M AgNO_3 أن

$$K_{\text{spAgNO}_3} = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{spKI}} = 1.7 \times 10^{-16}$$



المشكل 1 المنحنيات البيانية لمعايرة 100 سم³ من 0.1 M NaCl و 100 سم³ من 0.1 M AgNO₃ مع 0.1 M KI على التوالي حساباً

تعيين نقطة الانتهاء في التفاعلات الترسيبية :

Detection of End Point In Precipitation Reactions

هناك عدة طرق يمكن استعمالها لتعيين نقطة انتهاء التفاعلات الترسيبية نذكر منها فيما يأتي الطرق الأكثر أهمية :

1- تكوين راسب ملون :

تتمثل بطريقة مور Mohr ويمكن توضيحها في تعيين الكلوريد والبروميد . فعند معايرة محلول متعادل من أيونات الكلوريدات مقابل محلول نترات الفضة مثلاً ، تزداد كمية قليلة من محلول كرومات البوتاسيوم بوصفها دليلاً مكونة عند نقطة انتهاء التفاعل كرومات الفضة اللون الأحمر الشحيح الذوبان نتيجة لاتحاد أيون الكرومات مع أيونات

الفضة وما يحدث في هذه الحالة ليس إلا نوع من الترسيب التجزيئي Fractional precipitation للملحين الضعيفي الذوبان - كلوريد الفضة = $(1.2 \times 10^{-10} K_{sp})$ وكرومات الفضة $(K_{sp} = 1.7 \times 10^{-12})$ وبسبب من تركيز الكلوريد العالي ولأن كلوريد الفضة هو الملح الأقل ذوباناً فإن كلوريد الفضة سيترسب أولاً ومن ثم تترسب كرومات الفضة الحمراء ، علي أن كرومات الفضة تبدأ بالترسيب في البداية وفي هذه الحالة يكون الملحان في حالة توازن مع المحلول .

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}AgCl \quad 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+][CrO_4^{2-}] = K_{sp}Ag_2CrO_4 \quad 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}AgCl}{Cl^-}} = \sqrt{\frac{K_{sp}Ag_2CrO_4}{CrO_4^{2-}}}$$

$$\frac{[Cl^-]}{[CrO_4^{2-}]} = \sqrt{\frac{K_{sp}AgCl}{K_{sp}Ag_2CrO_4}}$$

ويكون تركيز الكلوريد عند نقطة التكافؤ مساوياً لما يأتي :

$$[Cl^-] = \sqrt{K_{sp}AgCl}$$

وإذا ما رغبتنا في أن تترسب كرومات الفضة عند هذا التركيز من أيون الكلوريد وجب أن يكون

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{Cl^-}{2.9 \times 10^{-5}} \right)^2$$

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{1.1 \times 10^{-5}}{2.9 \times 10^{-5}} \right)^2 = 104 \times 10^{-2} \quad \text{لتر / مول}$$

بمعنى أنه يجب أن يكون تركيز محلول كرومات البوتاسيوم 0.014 M وفي التطبيق يستعمل عادة محلول من كرومات الفضة أكثر تخفيفاً ($0.003 - 0.005 \text{ N}$) لأن محلول الكرومات الذي تركيزه بين 0.01 M إلى 0.02 M يعطي المحلول لوناً برتقالياً عميقاً وهذا يسبب صعوبة في الكشف عند الظهور الأولي لراسب كرومات الفضة الأحمر ،

2- تكوين ملون ذائب :

تمثل هذه الحالة بطريقة فولهارد لمعايرة أيون الفضة بوجود حامض النتريك الحر مقابل محلول ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي ويستعمل محلول نترات الحديدك أو كبريتات الأمونيوم الحديدك دليلاً في هذه الحالة . أن إضافة محلول الثيوسيانات يعطي أولاً راسب ثيوسيانات الفضة

$$K_{sp} \text{ AgSCN} = 7.1 \times 10^{-13}$$



وعندما يكتمل هذا التفاعل فإن قليلة من الثيوسيانات تعطي لوناً أحمر مسمر بسبب تكون أيونات معقد :



ويمكن تطبيق هذه الطريقة في تعيين الكلوريدات والبروميديات واليودات في محاليل حامضية إذا تضاف كمية زائدة عن الحاجة من محلول نترات الفضة القياسي إلى محاليل هذه المواد فتترسب ثم يعاير الزائد من نترات الفضة معايرة رجوعياً **Back titration** مقابل محلول ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي بوجود أيون الحديدك بوصفه دليلاً . ففي حالة معايرة الكلوريد مثلاً تحدث الإترانات الآتية :



$$K_{sp \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$



$$K_{sp \text{ AgSCN}} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]$$

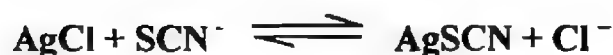
ولأن هذين الملحيتين الضعيفي الذوبان يكونان في حالة توازن مع المحلول فلذلك يكون

$$\frac{K_{sp \text{ AgCl}}}{K_{sp \text{ AgSCN}}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]}$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{7.1 \times 10^{-13}} = 169$$

فإذا ما تفاعلت الزيادة من الفضة ، فقد يتفاعل الثايبوسيانات مع كلوريد الفضة لأن

ثايبوسيانات الفضة أقل ذوبانية إلي أن يتم الوصول إلي النسبة $\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]}$ في المحلول وهي



ويحدث هذا قبل أن يحدث التفاعل مع أيون الحديدك في المحلول .

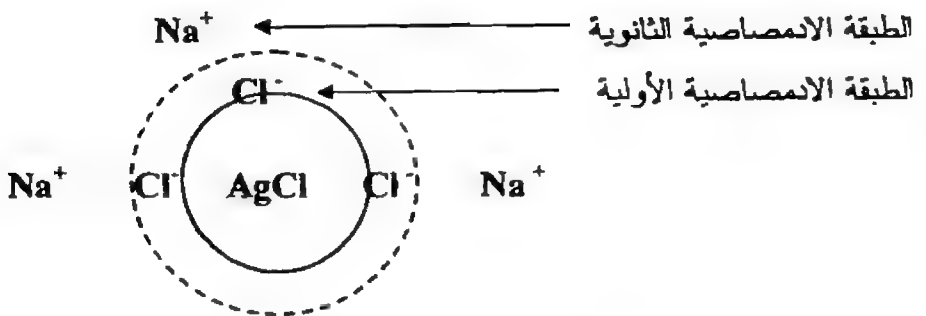
3- استعمال الأدلة الإمتزازية :

أدخل فاجان **K. Fajan** نتيجة لدراسته علي طبيعة الإمتزاز ضرباً مفيداً من الدلائل في تفاعلات الترسيب . ويعود إدخال هذه الدلائل إلي حقيقة إمتزازها علي سطح الراسب . ويحدث تبدل في الدليل عند نقطة التكافؤ وفي أثناء عملية الإمتزاز

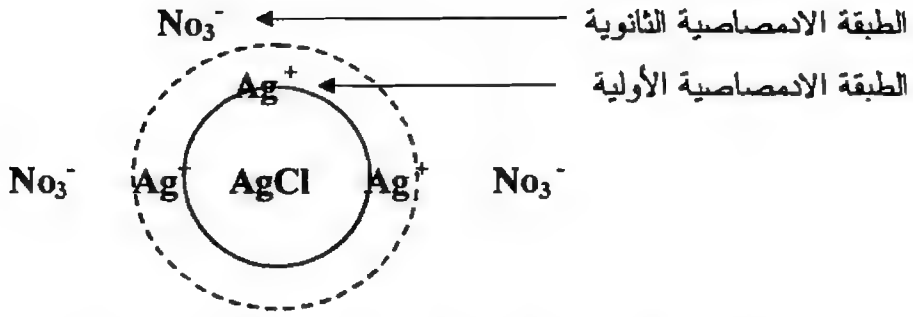
، يؤدي لتكوين مادة ذات لون مختلف ولذلك سميت هذه المواد بالدلائل الإمتزازية .

والمواد المستعملة لهذه الغاية أما أصباغ حامضية **Acid dyes** مثل سلسلة الفلورسينات كالفورسين **Fluorescein** والأبوسين **Eosin** التي تستعمل على شكل أملاح الصوديوم وإما أصباغ قاعدية **Basic dyes** مثل سلسلة الرودامينات **Rhodamine series** كالرودامين التي تستعمل أملاحها الهلوجينية **Halogen salts** لهذا الغرض .

تستند نظرية عمل هذه الدلائل على صفات الغرويات **Colloids** فعندما يعاير محلول كلوريد مقابل نترات الفضة ، فإن راسب كلوريد الفضة يميز على سطحه أيون الكلوريد (لأن للراسب ميلاً لإمتزاز أيوناته المشتركة) وهو ما يسمى بالطبقة الإمتزازية الأولية **Primary adsorption Payer** ، تمسك بطبقة إمتزازية ثانية **Secondary adsorption Payer** من الأيونات المعاكسة الشحنة كما هو مبين في الشكل الأول وعند الوصول إلى النقطة الكمية **Stoichiometric point** أو نقطة التكافؤ ينتهي وجود أيون الكلوريد في المحلول وتحدث زيادة قليلة في أيونات الفضة تمتاز عندئذ على سطح الراسب بوصفها طبقة إمتزازية إذ يكون النترات في هذه الحالة هو الطبقة الإمتزازية الثانوية كما هو مبين في الشكل الثاني وعند الوصول إلى نقطة التساوي الكمية .



ترسيب $AgCl$ بوجود زيادة من Cl^- أثناء المعايرة



ترسيب AgCl بوجود زيادة من Ag^+ عند الوصول لنقطة التكافؤ

ولما كان الفلورسين الأصفر اللامع موجوداً أيضاً في المحلول فإن أيون الفلورسين السالب الذي له قابلية أكبر علي الإمتزاز من أيون النترات السالب يميز حالاً علي سطح الراسب معطياً لوناً آخر (أرجواني وردي معقد للفضة وأيون الفلورسين المحرر علي سطح الراسب حالما يوجد أثراً لزيادة من الفضة في المحلول) ولأن التغير اللوني هذا يحدث علي سطح الراسب لذا فإن زيادة كمية أخرى من الكلوريد إلي المعلق يزيد هما هو موجود من أيونات الفضة يؤدي إلي عودة اللون الأخضر المصفر مرة أخرى .

وتتحكم الشروط أو الظروف الآتية في اختيار الدليل الإمتزازي الملائم :

- 1- يجب أن لا يكون المحلول مخففاً جداً ، لأن كمية الراسب المتكون ستكون صغيرة ويكون التبدل اللوني ضعيفاً بالنسبة لقسم من الدلائل .
- 2- أن ينفصل الراسب بأسرع ما يمكن إلي الخالة الغروية . ويجب تجنب وجود كميات كبيرة من الأملاح المتعادلة ، خاصة الأيونات ذات التكافؤ المتعدد بسبب تأثيرها التخثري **Coagulant effect** .
- 3- أن يكون أيون الدليل ذا شحنة معاكسة لأيون الراسب .

4- يجب أن يمتز الدليل قبل أن يكتمل تماماً ترسب المادة ، ولكن يجب أن يمتز بقوة حالاً بعد نقطة التكافؤ وليس قبل نقطة التكافؤ . لأن إمتزاز الدليل في الحالة الأخيرة يكون طبقة أولية لا تحدث بعد الوصول إلى نقطة التكافؤ .

جدول يوضح عدد من الدلائل المهمة وصفاتها واستعمالاتها .

الدليل	الاستعمال	التبديل اللوني عند نقطة النهاية	الوسط المفضل
1- الفلورسسين Fluorescein	I^{-}, Br^{-}, Cl^{-} مقابل Ag^{+}	من أصفر مخضر في أرجواني وردي	المحلول متعادل أو قاعدي ضعيف
2- ثنائي كلوروفلورسسين Dichloro (R)Fluorescein	BO_3^{-}, Br^{-}, Cl^{-} مقابل Ag^{+}	أصفر أخضر في أحمر	$pH = 4.4 - 7$
3- الأيوسين Eosin	CN^{-}, Br^{-}, I^{-} مقابل Ag^{+}	أرجواني وردي في أحمر بنفسجي	مفضل في محلول حامض الخليك $pH = 2 - 1$
4- روز بنغل Rose Bengal Dichloro-P-tetraiodo R-Fluorescein	I^{-} بوجود Cl^{-} مقابل Ag^{+}	أحمر في بنفسجي	نقي في حالة إضافة كبريتات الأمونيوم
5- الترترازين Tartrazine	I^{-} مقابل Ag^{+} $Cl^{-} + I^{-}$ بزيادة Ag^{+} ومعايرة رجوعي	من عديم اللون في أخضر	
6- الأليزارين الأحمر Alizarin Red S	$Fe(CN)_6^{4-}, MoO_4^{2-}$ مقابل Pb^{+2}	أصفر في أرجواني وردي	محلول متعادل
7- الرودامين Rhodamine 6G	Ag^{+} مقابل Br^{-}	برتقالي أرجواني في أحمر بنفسجي	مفضل في محلول حمضي $0.3 M HNO_3$
8- الفينون سافرانين Phenonsafranine	Cl^{-} و Br^{-} مقابل Ag^{+} Ag^{+} مقابل Br^{-}	راسب أحمر في أزرق راسب أزرق في أحمر	حمضي ضعيف

حاصل الإذابة : Solubility Product

إن للمواد الصلبة في الماء درجة محدودة من الذوبان ، فعندما يصل تركيز المواد الصلبة في المحلول إلى هذه الدرجة فإننا نحصل على محلول مشبع منها ، ولا يزداد تركيز المحلول هذا بإضافة مزيد من تلك المادة لأن ما يزيد منها تترسب ولا تذوب بمعنى أن حاصل تركيز الأيونات في المحلول ثابت عند درجة حرارة ثابتة يسمى هذا الحاصل بحاصل الإذابة **Solu - bility Product** ويرمز له بالرمز **Ksp** ويعرف حاصل الإذابة بأنه حاصل ضرب التركيز الجزيئي للأيونات في المحلول المشبع مع رفع كل تركيز إلى قوة تساوي عدد الأيونات الناتجة في المعادلة الأيونية المتزنة . وذلك كما يلي :



$$\text{Ksp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$



$$\text{Ksp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{--}] = 2 \times 10^{-12}$$

الذوبان : Solubility

فيُعبّر عن كمية المادة التي تذوب في حجم معين أو في وزن معين من المحلول المشبع عند درجة حرارة معينة ، ويعبر عن الذوبان بعدة وحدات أهمها النسبة المئوية بالوزن (جرام من المادة في 100 جرام محلول) أو المذاب من المادة بالجرام أو بالمليجرام في اللتر ، أو كما يعبر عنه بالذوبان المولي **Molar Solubility** (مول من المادة في لتر من المحلول المشبع) ويمكن حساب الذوبان بأحد الوحدات :

مثال (1)

احسب ذوبان **AgCl** (بالمول في اللتر أو بالمليجرام / لتر) إذا كان حاصل الإذابة 10^{-10} .

الحل :

الذوبان المولي لـ AgCl (يرمز له ب S) .

يساوي تركيز AgCl فغي المحلول المشبع ولما كان كل مول من الملح يعطي مولاً من أيونات الفضة ومول من أيونات الكلور فإن :

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}]$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

ومن حاصل الإذابة فإن :

$$K_{sp} = S \times S = 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ M / L}$$

أي أن ذوبان AgCl هو 10^{-5} مول في اللتر . وإذا أريد حسابه بالوزن فإننا نضرب الذوبان في الوزن الجزيئي الجرامي لـ AgCl أي في وزن المول الواحد :

$$143.3 \times 10^{-5} = 1.433 \times 10^{-3} \text{ g/L} = 1.433 \text{ mg/L}$$

مثال (2)

كم مليجرام من يودات الباريوم تنوب في 150 مل من الماء عند درجة حرارة 25° م إذا كان حاصل الإذابة 1.57×10^{-9}

الحل :

من المعادلة :



نجد أن تركيز الملح الذائب بالمول = تركيز أيونات الباريوم الناتجة = نصف تركيز

أيونات اليودات IO_3^- بمعنى أن تركيز IO_3^- = ضعف تركيز الملح = ضعف تركيز Ba^{++} فإذا رمزنا للذوبان S نجد أن :

$$S = [\text{Ba}(\text{IO}_3)_2] = [\text{Ba}^{++}]$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{++}] = 2 [\text{Ba}(\text{IO}_3)_2] = 2S$$

ولما كان حاصل الإذابة بالتعريف هو

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{++}] [\text{IO}_3^-]^2$$

$$K_{sp} = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$S^3 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4} = 0.392 \times 10^{-9} = 382 \times 10^{-12}$$

$$S = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

أي أن الذوبان المولي = $7.3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$

الكمية الذائبة بالجرام باللتر = $7.3 \times 10^{-4} \times 487$

تساوي الكمية المذابة بالمليجرام في المليون

الكمية الذائبة بالمليجرام في 150 مل = $150 \times 487 \times 7.3 \times 10^{-4} = 53$ ملج

أهم العوامل المؤثرة علي الذوبان :

1- تأثير الأيون المشترك : Common Ion Effect

يمكن توضيح الأيون المشترك من المعادلة التالية لذوبان AgCl



حيث أن زيادة تركيز أيونات Cl^- أو أيونات Ag^+ في المحلول يجبر التفاعل علي الميل لليسار أي علي ترسيب AgCl ستؤدي إلي ترسيب كمية من AgCl وذلك للمحافظة علي قيمة حاصل الإذابة الذي هو حاصل ضرب تركيز أيونات الفضة في المحلول المشبع .

ونحصل علي نفس النتيجة السابقة إذا أضفنا KCl حيث تكون أيونات الكلور هي الأيون المشترك ، ويمكن حساب درجة الذوبان الجديدة ، إذا عرفنا تركيز الأيون المشترك المضاف كما في المثال التالي :

مثال (3) :

ما هو التأثير الذي تحدثه إضافة 10 مليمول KCl إلي لتر من محلول مشبع من AgCl وذلك علي ذوبان AgCl إذا كان حاصل الإذابة له $= 10^{-10}$.

الحل :

تم حساب ذوبان AgCl في المثال السابق ووجد أنه $= 10^{-5}$ مول / لتر - 1.433 ملج / لتر .

ولحساب الذوبان بعد إضافة KCl نحسب تركيز الأيونات بعد الإضافة :

$$\text{تركيز } \text{KCl} \text{ في المحلول} = 10 \text{ مليمول / لتر} = \frac{10}{1000} = 10^{-2} \text{ مول / لتر}$$

تركيز Cl^- بعد إضافة KCl = تركيز أيونات Cl^- من AgCl + تركيز أيونات Cl من KCl

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{AgCl} + [Cl^-]_{KCl}$$

ونظراً لأن KCl يتأين كلية في المحلول فإن :

$$[Cl^-]_{KCl} = 10^{-2} \text{ M}$$

ولأن كل أيون Ag^+ ينتج معه أيون Cl^- من AgCl فإن :

$$[Ag^+] = [Cl^-]_{AgCl}$$

وبذلك يكون :

$$[Cl^-] = [Ag^+] + 10^{-2}$$

وبتعويض التركيز الجديد لأيون الكلور في معادلة حاصل الإذابة نحصل علي :

$$K_{sp} = 10^{-10} = [Ag^+] \times \left(\frac{[Ag^+ + 10^{-2}]}{Cl^-} \right)$$

وبحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية يمكن إيجاد تركيز أيونات الفضة والذي يساوي النوبان بعد الإضافة .

ولكن الطريقة التقريبية الأبسط تمكن في معرفتنا بأن تركيز Ag^+ سيكون حتماً أقل من 10^{-5} (وهو التركيز قبل الإضافة) وذلك بسبب تأثير أيون Cl^- المشترك المضاف . وحتى قيمتها القصوي وهي 10^{-5} فإنه يمكن إهمالها بالنسبة لـ 10^{-2} في حالة جمعها (داخل القوس) وبذلك يكون :

$$10^{-10} = [Ag^+] \times 10^{-2}$$

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ M}$$

وبالفعل فإن القيمة التقريبية الناتجة 10^{-8} أثبتت أنها ممكنة الإهمال عند جمعها مع 10^{-2} .

إن فالنوبان الجديد لـ AgCl = تركيز الفضة Ag^+ لأن كل مول من أيون Ag^+ ينتج عن مول من AgCl وبذلك يكون النوبان قد انخفض من 10^{-5} إلى 10^{-8} M (أي ألف مرة) وذلك نتيجة إضافة الأيون المشترك .

أو بعبارة أخرى أن زيادة تركيز أيونات الكلور ألف مرة (من 10^{-5} إلى 10^{-2}) قد خفض النوبان بنفس المقدار . فكمية AgCl الذائبة / لتر بعد الإضافة = $10^{-8} \times 143.3 = 1.433 \times 10^{-6}$ جرام / لتر = 1.433×10^{-3} ملج / لتر .

نستنتج من ذلك أنه يمكن الاستفادة من تأثير الأيون المشترك في تفاعلات الترسيب بتقليل نوبان الراسب وبالتالي إقلال نسبة الخطأ عند فصله ووزنه كميًا .

2- تأثير تشكل الأيونات المعقدة :

يتضح لنا من تأثير الأيون المشترك أن إضافة زيادة من KCl إلى محلول مشبع من AgCl يعمل علي ترسيب AgCl لسبب زيادة تركيز أيون الـ Cl^- ولكن ما يحصل عملياً في هذه الحالة هو أن الاستمرار في إضافة الزيادة من KCl يسبب نوبان AgCl ثانية ، ويعزي ذلك إلى تشكل أيونات معقد نواب في المحلول من الكلور والفضة هو AgCl_2^- وهذه الظاهرة معروفة في الكيمياء التحليلية بأن كثير من الرواسب تميل نحو الاتحاد مع أيوناتها (أو مع أيونات أخرى) عند زيادة تركيز الأيونات في المحلول مكونة أيونات معقدة نوابة .

والأمثلة التالية توضح ذلك :

أ) عند إضافة سيانيد البوتاسيوم (K^+CN^-) إلى محلول نترات الفضة (AgNO_3) يتشكل سيانيد الفضة (Ag^+CN^-) القليل النوبان والذي يترسب بسبب زيادة تركيز

حاصل ضرب أيونات السيانييد وأيونات الفضة $[Ag^+][CN^-]$ في المحلول عن
حاصل الإذابة :

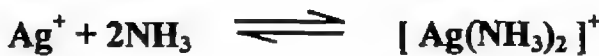
$$K_{sp} (AgCN) = [Ag^+][CN^-] = 2 \times 10^{-16}$$

فعند إضافة زيادة من سيانيد البوتاسيوم KCN نجد أن الراسب يبدأ في الذوبان
ويزيد ذوبانه بزيادة KCN المضاف (وذلك عكس ما هو متوقع طبقاً لتأثير الأيون
المشارك) وتفسر ذلك إلى تشكل أيون معقد ذوب في زيادة من السيانييد CN^- حسب
المعادلة :



ولا يقتصر تشكل مثل هذه الأيونات المعقدة علي الفضة ولكنها كثيرة الحدوث .
ونذكر من أشهر أيونات السيانييد المعقدة أيون فروسيانييد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ وأيون فري
سيانييد $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

ب (كلوريد الفضة AgCl ملح قليل الذوبان في الماء كما يدل ذلك حاصل الإذابة
 $K_{sp} = 10^{-10}$ ولكنه جيد الذوبان في محلول الأمونيا ، وسيفسر ذلك بتكوين أيون
أمونيوم الفضة المعقدة حسب المعادلة :



وينطبق نفس الأمر علي أملاح الفضة الأخرى قليلة الذوبان كهيدروكسيد
وبروسيد الفضة AgOH , AgBr أي أن الأمونيا تزيد من ذوبان أي ملح نظراً لتشكل
الأيون المعقد .

ومن أمثلة أيونات الأمونيوم المعقدة أيضاً ، أيونات النحاس $[Cu(NH_3)_4]^{++}$
وأيونات الكوبلت $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ويجب أن نشير إلي أن الأيونات المعقدة تفكك
جزئياً كما يلي :



وإن ثابت التفكك هو :

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

ويعبر عكسياً عن مدى استقرار الأيون المعقد أو عن مدى ثباته فكلما صغر ثابت التفكك كلما كان الأيون المعقد مستقراً أو ثابت ويستفاد عادةً من قدرة بعض المواد علي تشكيل أيونات معقدة كوسيلة لنوبانها والتخلص منها عند وجودها مع مادة أخرى لا تشكل أيونات معقدة فيمكن ترسيبها وفصلها .

3- تأثير تركيز أيون الهيدروجين :

يؤثر تركيز أيون الهيدروجين علي نوبان الرواسب بإحدى طريقتين مباشرة أو

غير مباشرة :

الطريقة المباشرة :

تنتج عن تأثير الأيون المشترك كما في حالة بعض الهيدروكسيدات مثل



حيث يتضح أن نوبان الراسب أو اتجاه التفاعل لليمين يقل كلما زاد تركيز أيون الهيدروكسيل أو أقل تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ حيث يميل التفاعل إلي اليسار ، ويزيد الذوبان كلما زاد تركيز أيون الهيدروجين في المحلول (لأنه يتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد ويميل التفاعل بالتالي نحو اليمين فيزيد الذوبان) .

الطريقة غير المباشرة :

فتتضح في محاليل الأحماض الضعيفة كما في فلوريد الكالسيوم CaF_2 مثلاً :



فعند ارتفاع تركيز أيون الهيدروجين H^+ في المحلول فإن أيونات F^- تتفاعل معه لتعطي HF (حمض ضعيف التآين) ويتبع ذلك زيادة تآين ملح CaF_2 ليحافظ علي قيمة حاصل الإذابة أي أن نوبانه يزيد بارتفاع تركيز أيون الهيدروجين ولذلك يتم تسبب مثل هذه الأملاح في وسط قلوي ضعيف ، وتقتصر هذه الحالة نوبان معظم أملاح الكربونات والفوسفات والكرومات والأكزلات في الأوساط الحمضية .

4- تأثير العوامل الأخرى :

تؤثر عوامل أخرى علي نوبان الرواسب ويكفي أن نذكر هنا دون شرح وهي طبيعة الراسب نفسه وطبيعة المذيب (قطبي أو غير قطبي) ودرجة الحرارة والقوة الأيونية للمحلول .

أمثلة وتطبيقات علي تفاعلات الترسيب :

تستخدم تفاعلات الترسيب بسهولة في التحاليل الحجمية عنها في التحاليل الوزنية ففي التحاليل الوزنية يجب أن يكون الراسب خالياً من جميع المواد الذائبة في المحلول أما في التحاليل الحجمية فلا يهمنا إذا أمتز الراسب بعض المواد الذائبة في المحلول طالما أن الكاشف يتفاعل كميًا مع المادة المعيارية .

ومن أهم تفاعلات الترسيب :

1- ترسيب أيونات الباريوم والكالسيوم كميًا بواسطة الكبريتات :



2- ترسيب أيونات الحديد والأكسجين بواسطة أيون الهيدروكسيد :



3- ترسيب أيونات الكالسيوم بواسطة الأوكزالات :



4- ترسيب أيونات الفوسفات لوجود أيون NH_4^+ , Mg^{++}



5- يرسب أيون الكربونات CO_3^{2-} جميع الكاتيونات عدا NH_4^+ , K^+ , Na^+

6- ترسيب أملاح الفضة الغير ذائبة :



ويعرف هذا التفاعل بالمعايير الفضية Argentimetric

7- ترسيب الهاليدات علي هيئة أملاح الزئبقوز باستخدام أيون الزئبقوز



ويعرف هذا النوع من التفاعلات بطريقة التفاعلات بطريقة القياس الزئبقي

Mercurimetry ومن الأمثلة السابقة علي تفاعلات الترسيب سندرس بالتفصيل

طريقة المعايرة الفضية أو الأرجنتومترية Argentimetry .

المعايرة الفضية : Argentimetric Titrations

في تفاعلات الترسيب هذه يستخدم محلول قياسي لنترات الفضة ومنحني المعايرة في تفاعلات الترسيب يشبه تماماً منحنيات المعايرة في تفاعلات التعادل ويمكن أن يرسم المنحني من $pCl = (-\log Cl^-)$. وحجم نترات الفضة المضافة .

نفترض أننا نعاير 100 مل من محلول 0.1 عياري كلوريد الصوديوم بمحلول 0.1 عياري نترات الفضة .

(أ) قبل بدء المعايرة :

$$Cl^- = \frac{100 \times 0.1}{100} = 0.1$$

$$pCl = 1 \quad \text{جرام مكافئ / لتر}$$

(ب) أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ :

عند إضافة 10 مل من نترات الفضة

$$Cl^- = 90 \times 0.1 / 110 = 8.2 \times 10^{-2}$$

$$pCl = -\log 8.2 \times 10^{-2}$$

$$pCl = 1.1$$

عند إضافة 50 مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 50 \times 0.1 / 150 = 3.33 \times 10^{-2}$$

$$pCl = 1.48$$

عند إضافة 90 مل من نترات الفضة :

$$Cl^{-} = 10 \times 0.1 / 190 = 5.3 \times 10^{-3}$$

$$pCl = 2.28$$

عند إضافة 99.8 مل من نترات الفضة :

$$Cl^{-} = 0.2 \times 0.1 / 199.8 = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$pCl = 4$$

ج (أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ :

عند إضافة 100 مل من نترات الفضة 0.1 عياري إلى 100 مل من كلوريد

الصوديوم 0.1 عياري يتكون محلول مشبع من كلوريد الفضة حيث يكون :

$$[Ag^{+}] = [Cl^{-}]$$

حيث أن :

حاصل إذابة كلوريد الفضة

$$[Ag^{+}] [Cl^{-}] = K_{spAgCl}$$

$$[Ag^{+}] [Cl^{-}] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$(- \log [Ag^{+}]) - (- \log [Cl^{-}]) = - \log 1.2 \times 10^{-10}$$

$$pAg^{+} + pCl^{-} = 9.92$$

أي أنه عند نقطة التكافؤ يكون :

$$pAg^{+} = pCl^{-} = \frac{1}{2} pAgCl = 9.92 / 2 = 4.96$$

د) بعد نقطة التكافؤ :

عند إضافة 100.2 مل من نترات الفضة :

$$[\text{Ag}^+] = 0.2 \times 0.1 / 200.2 = 1 \times 10^{-4}$$

$$\text{pAg} = - \text{Log} [\text{Ag}^+] = - \text{Log} 10^{-4} = 4$$

$$\text{pCl} = 9.92 - 4 = 5.92$$

عند إضافة 101 مل من نترات الفضة :

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 0.1 / 201$$

$$\text{pAg} = 3.3 \quad \text{pCl} = 6.6$$

عند إضافة 110 مل من نترات الفضة :

$$[\text{Ag}^+] = 10 \times 0.1 / 210$$

$$\text{pAg} = 2.3 \quad \text{pCl} = 7.6$$

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

إذا علمت أن $[X^{+3}]$ في محلول $(OH)_3$ المشبع هو 10^{-3} مول / لتر فاحسب حاصل الإذابة لهيدروكسيد العنصر ؟

الحل :

يتفكك $(OH)_3$ في المحلول المشبع التالي :



عند الاتزان

$$K_{sp} = [OH^{-}]^3 [X^{+3}]$$

حيث أن عدد مولات أيونات $OH^{-} = 3$ أضعاف عدد مولات أيونات

$$[OH^{-}] = 3 [X^{+3}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$K_{sp} = [X^{+3}] [OH^{-}]^3$$

$$K_{sp} = 10^{-3} \times (3 \times 10^{-3})^3 = 2.7 \times 10^{-11}$$

مثال (3)

أذيب 1.425 جرام من كلوريد الفضة لنحصل علي محلول مشبع حجمه 10 لتر احسب حاصل الإذابة لكلوريد الفضة .

الحل :

يتفكك $AgCl$ في المحلول المشبع كالتالي :



عند الاتزان يكون

$$K_{sp} = [Ag^{+}] [Cl^{-}]$$

الوزن الجزيئي لـ AgCl يساوي

$$= 108 + 35.5 = 143.5$$

$$0.01 = \frac{1.435}{143.5} = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{عدد المولات}$$

$$0.01 = \frac{0.01}{10} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \text{التركيز (بالمول / لتر)}$$

∴ تركيز الأيون بالمول / لتر = عدد مولات الأيون O التركيز (المول / لتر)

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-3} \quad \text{مول / لتر}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-3} \quad \text{مول / لتر}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_{sp} = 1 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3} = 10^{-6}$$

مثال (3)

إذا كان حاصل الإذابة لمُح يوديدات الرصاص $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ يساوي 2.5×10^{-13} احسب تركيز أيون اليوديدات في المحلول المشبع ؟

الحل :



نفترض أن إذابة الملح = x مول / لتر

$$[\text{Pb}^{+2}] = 1 \times X = X$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 \times X = 2X$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{+2}] [\text{IO}_3^-]^2$$

$$2.5 \times 10^{-13} = X \times (2X)^2 = 4 X^3$$

$$X^3 = \frac{2.5 \times 10^{-13}}{4} = 0.625 \times 10^{-13}$$

$$X = \sqrt[3]{62.5 \times 10^{-15}}$$

$$X = 3.96 \times 10^{-5}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 \times 3.69 \times 10^{-5} = 7.92 \times 10^{-5}$$

مثال (4)

إذا كان تركيز Ag^+ في محلول AgCl المشبع = 2.5×10^{-5} مول / لتر عند درجة حرارة معينة أوجد قيمة تركيز أيون الكلوريد بعد إضافة أيونات الفضة بحيث يزيد تركيزها بمقدار 1×10^{-5} مول / لتر ؟

الحل :



من المعادلة يتضح أن

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$K_{sp} = 2.5 \times 10^{-5} \times 2.5 \times 10^{-5}$$

$$= 6.25 \times 10^{-10}$$

بما أن قيمة K_{sp} ثابتة إذن عند زيادة تركيز أيونات الفضة سوف يقل تركيز أيون الكلوريد ويصبح حاصل الإذابة

$$K_{sp} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$6.25 \times 10^{-10} = (2.5 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5})$$

$$[Cl^-] = \frac{6.25 \times 10^{-10}}{3.50 \times 10^{-5}} = 1.78 \times 10^{-5}$$

مثال (5)

أضيفت 100 مل من محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0.003 مول / لتر إلى 400 مل من محلول كبريتات الصوديوم تركيزه 0.4 مول / لتر . هل يتسبب كبريتات الرصاص أم لا ؟ ولماذا ؟ علماً أن حاصل الإذابة K_{sp} لكبريتات الرصاص $K_{sp} = 2 \times 10^{-8}$ عند 25° م .

الحل :

عند خلط المحلولين يكون الحجم الكلي = 500 مل يتفكك $PbSO_4$ في المحلول المشبع كالآتي :



∴ عند الاتزان

$$K_{sp} = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

أولاً : حساب $[Pb^{2+}]$ وذلك بمعرفة تركيز نترات الرصاص بعد الخلط :

$$X \times \frac{500}{1000} - \frac{100}{1000} \times 0.003 = \text{عدد مولات Pb(NO}_3)_2 \text{ قبل الخلط}$$

عدد مولات $\text{Pb(NO}_3)_2$ بعد الخلط

$$X \text{ تركيز Pb(NO}_3)_2 \text{ بعد الخلط} = 6 \times 10^{-4} = \frac{100 \times 0.003}{500} \text{ مول / لتر}$$



تركيز الأيون بالمول / لتر = عدد مولات الأيون \times التركيز بالمول / لتر

$$\therefore [\text{Pb}^{2+}] \text{ بعد الخلط} = 6 \times 10^{-4} = 1 \times 6 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر}$$

ثانياً : حساب $[\text{SO}_4^{2-}]$ بمعرفة تركيز كبريتات الصوديوم بعد الخلط :

عدد مولات Na_2SO_4 قبل الخلط =

عدد مولات Na_2SO_4 قبل الخلط

$$Y = \frac{500}{1000} \times 0.04 \times \frac{400}{1000}$$

$$Y = \frac{400 \times 0.04}{500} = 0.032 \text{ M / L}$$



تركيز الأيون بالمول / لتر = $1 \times 0.32 = 0.032$ مول / لتر

\therefore حاصل ضرب الأيونات $[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$

$$= 6 \times 10^{-4} \times 0.032 \text{ في المحلول } \text{PbSO}_4$$

$$K_{sp} = 1.92 \times 10^{-5}$$

∴ يتسبب PbSO_4 لأن حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أكبر من حاصل

$$\text{الذوبان } 1.92 \times 10^{-5} > 2 \times 10^{-8}$$

• أسئلة •

- 1- إذا كان إذابة يوديد الرصاص في الماء يساوي 2×10^{-3} مول / لتر . احسب حاصل الإذابة لهذا الملح ؟
- 2- عند تحليل متزن من راسب كبريتيد الفضة وجد أنه يحتوي على 3.6×10^{-18} مول / لتر من S^{-2} ، 1.26×10^{-17} مول / لتر Ag^{+} أوجد حاصل الإذابة ؟
- 3- أضيفت 50 مل من محلول نترات الرصاص تركيزه 0.002 مول / لتر الي 50 مل من محلول كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.004 مول / لتر هل يترسب كلوريد الرصاص أم لا ولماذا ؟ علماً بأن K_{sp} لكلوريد الرصاص 1.6×10^{-5} عند درجة 25° م .
- 4- إذا كان حاصل الإذابة لمحلول يوديد الفضة AgI هو 6.4×10^{-13} احسب وزن يوديد الفضة المذابة في 10 لتر .
- 5- إذا علمت أن الـ pH لمحلول مشبع متزن من هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ يساوي 12 فاحسب حاصل الإذابة لهيدروكسيد الكالسيوم
- 6- هيدروكسيد البريليوم له حاصل إذابة يساوي 5×10^{-10} كم يكون الرقم الهيدروجيني لمحلول هيدروكسيد البريليوم .
- 7- تركيز أيون الباريوم $[Ba^{+2}]$ في محلول مشبع من كربونات الباريوم $BaCO_3$ هو 9×10^{-5} مول / لتر عند درجة 25° م كم يكون تركيز أيون الكربونات $[CO_3]$ بعد إضافة 1.8×10^{-4} مول / لتر من أيونات الباريوم الي المحلول السابق .

8- كم ملجرام من يوديدات الباريوم $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ تذوب في 150 مل من الماء عند درجة 25 م إذا كان حاصل الإذابة $= 1.57 \times 10^{-9}$

9 - احسب نوبان كلوريد الفضة (بالمول / لتر وبالمليجرام / لتر) إذا كان حاصل الإذابة 10^{-10}

10- ما هو التأثير الذي يحدثه إضافة 10 مليمول من كلوريد البوتاسيوم الي لتر من محلول مشبع من كلوريد الفضة وذلك علي نوبان كلوريد الفضة إذا كان حاصل الإذابة له 10^{-10} .

الباب الثامن

التحليل الوزني

الباب الثامن

" التحليل الوزني "

Gravimetric Analysis

إن التحليل الوزني يعتمد علي قياس وزن المادة المعلومة التركيب التي يمكن ربطها كيميائياً بالمادة المحللة . وهناك نوعان من الطرق المستخدمة في التحليل الوزني ففي طرق الترسيب تتفاعل المادة المراد تحليلها كيميائياً مع الكاشف الكيميائي لإعطاء ناتج ذي قابلية ذوبان محدودة إذ بعد إجراء الترشيح والعمليات الأخرى الملائمة يوزن الراسب الصلب ذو التركيب الكيميائي المعروف .

أما في طرق التطاير فإنها تعتمد علي فصل المادة المراد تعيينها علي هيئة غاز عن بقية مكونات النموذج ، وهنا يعتمد التحليل علي وزن المادة المتطايرة أو علي وزن المادة المتبقية وسوف نتعامل مع طرق الترسيب لأنها أكثر شيوعاً واستعمالاً من الطرق التي تتضمن التطاير .

وتتطلب عملية التحليل الوزني قياسي عمليين رئيسيين ، وخاصة وزن النموذج المأخوذ ووزن الناتج ذي التركيب المعلوم والمشتق من النموذج . وعادة فإن هذه البيانات تحول النسبة المئوية للمادة المحللة بواسطة عملية حسابات بسيطة فإذا كانت A هي المادة المحللة فيمكن كتابة :

$$100 \times \frac{\text{وزن } A}{\text{وزن النموذج}} = \% A$$

وفي أغلب الأحيان لا يمكن إيجاد وزن المادة A مباشرة . وبدلاً من ذلك فإن المكونات الموزونة التي تم فصلها أما أن تحتوي علي المادة A أو يمكن ربطها كيميائياً مع A . وفي كلتا الحالتين ، نحتاج الي المعامل الوزني **Gravimetric**

Factor لغرض تحويل وزن الراسب إلى ما يقابله من وزن المادة . إن خصائص هذا المعامل يمكن توضيحها كما يأتي :

$$\text{المعامل الوزني} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة الموزونة}}$$

ومن الأسس المهمة التي يجب إتباعها لإيجاد المعامل الوزني :

1- إن المعامل الوزني يجب أن يحتوي علي الصيغة الكيميائية للمادة المراد تقديرها في البسط والصيغة الكيميائية للمادة الموزونة في المقام .

2- إذا كان هنالك ذرة مشتركة بين الصيغتين في البسط والمقام فعلياً أن نضرب البسط أو المقام أو كليهما برقم أو رقمين مختلفين بحيث يكون عدد هذه الذرات المشتركة متساوياً في البسط والمقام .

وفي الجدول التالي توضيح لاستخراج المعامل الوزني لبعض المواد .

كما يمكن أن توضح كيفية حساب المعامل الوزني بالأمثلة الآتية :

مثال (1)

ما عدد جرامات Cl الموجودة في راسب $AgCl$. الذي تزن 0.408 جم ؟

الحل :

وزن الكلوريد = وزن الراسب \times المعامل الوزني .

$$\text{المعامل الوزني للكلوريد} = \frac{\text{الوزن الذري للكلوريد}}{\text{الوزن الجزيئي لـ } AgCl}$$

$$= \frac{35.5}{143.4} = 0.2474$$

جدول يوضح كيفية إيجاد المعامل الوزني لقسم المواد

المادة المراد تقديرها	المادة الموزونة	المعامل الوزني
1- البروميد (Br)	AgBr	$\frac{\text{الوزن النظري (Br)}}{\text{الوزن الجزئي لـ AgBr}}$
2- الكبريتات (SO ₄)	BaSO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزئي لـ (SO4)}}{\text{الوزن الجزئي لـ BaSO4}}$
3- Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$\frac{\text{الوزن الجزئي لـ 2Fe3O4}}{\text{الوزن الجزئي لـ 3Fe2O3}}$
4- Fe	Fe ₂ O ₃	$\frac{\text{الوزن النظري للحديد 2×}}{\text{الوزن الجزئي لـ Fe2O3}}$
5- P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	$\frac{\text{الوزن الجزئي لـ P2O5}}{\text{الوزن الجزئي لـ Mg2P2O7}}$
6- MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	$\frac{\text{الوزن الجزئي لـ 2MgO}}{\text{الوزن الجزئي لـ Mg2P2O7}}$
7- يويد (I)	Hg ₅ (IO ₆) ₂	$\frac{\text{الوزن النظري لليود 2I}}{\text{الوزن الجزئي لـ Hg5(IO6)2}}$
8- HgO	Hg ₅ (IO ₆) ₂	$\frac{\text{الوزن الجزئي لـ 5× HgO}}{\text{الوزن الجزئي لـ Hg5(IO6)2}}$
9- فوسفات البوتاسيوم K ₃ PO ₄	K ₂ PtCl ₆	$\frac{\text{الوزن الجزئي لـ 2XK3PO4}}{\text{الوزن الجزئي لـ 3XK2PtCl6}}$
10- SO ₃	BaSO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزئي لـ SO3}}{\text{الوزن الجزئي لـ BaSO4}}$

$$\text{وزن الكلوريد} = 0.408 \times 0.2474$$

$$= 0.110 \text{ جم}$$

مثال (2)

ما وزن كلوريد الألومونيوم الذي يقابل 0.408 جم من كلوريد الفضة ؟

الحل :

من المعروف أن كل AlCl_3 تعطي ثلاثة من AgCl لذلك فإن :

الوزن الجزيئي لكلوريد الألومونيوم

$$\frac{\text{المعامل الوزني لكلوريد الألومونيوم}}{\text{الوزن الجزيئي لكلوريد الفضة} \times 3} =$$

$$= \frac{133.3}{143.3 \times 3} = 0.310$$

وزن كلوريد الألومونيوم = وزن الراسب \times المعامل الوزني

$$= 0.408 \times 0.310$$

$$= 0.1266 \text{ جم}$$

الحسابات في المثالين متشابهة . وفي كلاهما يعطي وزن مادة واحدة بواسطة الناتج الذي يتضمن وزناً معلوماً لمادة أخرى والنسبة التي تحتوي علي أوزان الصيغة الوضعية الجرامية . أن هذه النسب هي العامل الوزني . وفي المثال الثاني من الضروري أن بضرب وزن الصيغة الوضعية الجرامية لكلوريد الفضة بـ 3 وذلك لكي يتم موازنة عدد الكلوريد الذي يظهر في البسط والمقام للمعامل الوزني .

مثال (3)

ما وزن Fe_2O_3 الذي يمكن الحصول عليه من 1.63 جم Fe_3O_4 ؟ ما المعامل الوزني لهذا التحول ؟

الحل :

إنه لمن الضروري أن يفترض بأن كل Fe في Fe_3O_4 قد تحول الي Fe_2O_3 ولأن كمية الأوكسجين متوفرة لغرض الحصول علي التغيير .



وزن أكسيد الحديدك Fe_2O_3 = وزن الراسب × المعامل الوزني

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لـ } 3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{الوزن الجزيئي لـ } 2 \times \text{Fe}_3\text{O}_4} = \text{المعامل الوزني}$$

$$0.103 = \frac{159 \times 7 \times 3}{231.5 \times 2}$$

وزن أكسيد الحديدك = 1.63×0.103

= 1.69 جم

وفي جميع المعاملات الوزنية المدروسة فإن التكافؤ الكيميائي بين البسط والمقام يحدث بموازنة بسيطة لعدد ذرات العنصر (من غير الأكسجين) الموجودة في كليهما.

صفات الرواسب والكواشف المرسبة في التحليل الوزني :

Properties of Precipitates and reagents for gravimetric analysis :

إن الكاشف المرسب المثالي للتحليل الوزني يتفاعل بصورة انتقائية مع المادة المحللة ليعطي راسباً له خصائص :

- 1- له ذوبانية منخفضة لكي يمكن إهمال الخسارة الناجمة من هذا المصدر .
- 2- تسهيل عملية ترشيحه وغسله لكي يكون خالياً من الملوثات .

قابلية الترشيح ونقاوة الرواسب :

تتأثر عملية الترشيح والتنقية بواسطة حجم الدقائق للطور الصلب . أن العلاقة بين حجم الدقائق وسهولة الترشيح هي علاقة خطية **straight for ward** وإن الرواسب الكبيرة أو العريضة تسترجع من خلال الوسائط المسامية والتي تعطي ترشيحاً سريعاً . أما الرواسب الدقيقة فإنها تحتاج الي ترشيح مكثف وتسبب بطء في سرعة الترشيح . إن تأثير حجم الدقائق علي نقاوة الراسب هو أكثر تعقيداً وفي الغالب قلة إذابة الملوثات وجد بأنها تزيد من حجم الدقائق .

العوامل التي تحدد حجم دقائق الراسب :

إنه من المؤكد علي أية حال من أن حجم دقائق الراسب المتكون تتأثر بعدد من المتغيرات العملية . وهي كما يلي :

- 1- الحرارة .
- 2- ذوبانية الراسب في الوسط الذي يكون فيه .
- 3- تراكيز المتفاعلات .
- 4- معدل سرعة خلط الكواشف

أن تأثير هذه المتغيرات يمكن أن تؤخذ بنظر الاعتبار علي الأقل نوعياً وذلك بغرض أن حجم الدقائق يمكن أن تتصل بصفة منفردة للنظام تدعي بحالة فوق الإشباع

النسبي **relative super saturation**

$$\text{relative super saturation} = \frac{Q-S}{S} \quad (\text{فوق الإشباع النسبي})$$

حيث أن Q هي تركيز المذاب و S الإذابة عند حالة الاتزان خلال تكوين الراسب الشحيح النوبان ، فإن أية زيادة من الكاشف المرسب يمكن أن تجعل المحلول ، في أية لحظة ، في حالة فوق الإشباع أي أن QS وتحت معظم الظروف فإن هذه الحالة الثابتة سوف تزول عادة بعد مدة قصيرة وذلك بتكوين الراسب ، وعلي أية حال فإن الظواهر العملية تقترح بأن حجم دقائق الراسب تتناسب عكسياً مع معدل درجة حالة فوق الإشباع النسبي الموجودة بعد أي زيادة للكاشف ، ومتى ما كان $Q - S / S$ كبيراً فإن الراسب يميل أن يكون غروباً ومتى ما كان هذا الوسيط Parameter صغيراً فإن الراسب الناتج سوف يكون بلورياً .

ميكانيكية تكوين راسب : Mechanism of Precipitate Formation

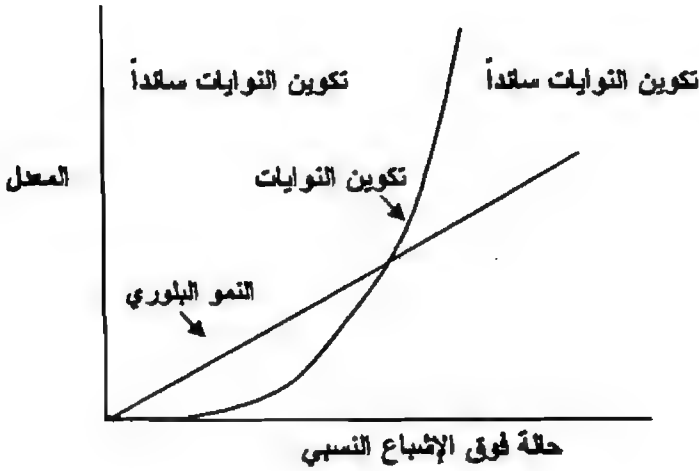
إن معدل تكوين النوية يعتقد بأنه يزداد أسياً مع حالة فوق الإشباع النسبي في حين أن معدل نمو الدقائق يظهر تقريباً علاقة خطية لهذا الإحداثي أي أن معدل تكوين النواة .

$$\text{Rate of Nucleation} = K_1 \left(\frac{Q-S}{S} \right)^n \quad (\text{سرعة تكوين النواة})$$

إذ إن يعتقد أن n تساوي 4 معدل تكوين النواة

$$\text{Rate of Growth} = K_2 \left(\frac{Q-S}{S} \right) \quad (\text{معدل النمو})$$

تكون عادة K_2 أكبر من K_1 وعليه فعندما تكون حالة فوق الإشباع النسبي قليلة يكون النمو هو السائد وعندما تكون حالة فوق الإشباع كبيرة فإن طبيعة الدالة الحامضية ربما تجعل هذه العملية تظهر بالقرب من إخراج نمو الدقائق . ويمكن أن توضح التأثيرات في الشكل التالي :



السيطرة العملية علي حجم الدقائق :

إن حجم دقائق الرواسب التي تعتمد في نوبانيتها علي الدالة الحامضية يمكن أن تزداد بزيادة من خلال عملية الترسيب . وتتضمن المتغيرات العملية التي تقلل فوق الإشباع والتي تؤدي إلي راسب بلوري ، أن ارتفاع درجة الحرارة لزيادة S والمحاليل المخففة لتقليل Q ، والزيادة البطيئة لكاشف المرسب مع الرج الجيد كذلك لتقليل قيمة Q . مثال ذلك يمكن الحصول علي دقائق كبيرة الحجم سهلة الترشيح من أوكزالات الكالسيوم في وسط حامضي يكون فيه الملح معتدل الذوبان . يمكن اكتمال الترسيب بالإضافة البطيئة لمحلول الأمونيا حتى تصبح الدالة الحامضية عالية وذلك لغرض التحليل الكمي لأوكزالات الكالسيوم ، حيث أن الراسب المتكون خلال هذه الخطوة يضاف إلي المادة الصلبة . ولقد وجد أن المادة الصلبة البلورية هي أسهل تعاملًا من العالق الغروي لهذا السبب يفضل عادة نمو الدقائق علي تكوين نويات أخرى في أثناء عملية الترسيب .

الرواسب الغروية :

إن الدقائق الغروية الانفراعية تكون صغيرة إذ أنها لا تلتصق علي الوسط المرشح الاعتيادي ، والأبعد من ذلك فإن الحركة البراونية **Brownian Motion**

تمنع مثل هذه الدقائق من الاستقرار تحت تأثير الجاذبية . وعلي أية حال فإن الدقائق الانفرادية لمعظم الغرويات يمكن أن تتخثر **Coagulate** أو تتجمع لتعطي **agglomerate** كتلاً غير بلورية سهلة الترشيح وتستقر بسرعة في القعر .

تخثر الغرويات :

هناك ثلاثة قياسات تجريبية تسرع من عملية التخثر وهي :

1- التسخين

2- التحريك

3- زيادة الكتروليت الي الوسط .

ولنفهم تأثيرات هذه القياسات نحتاج إلي نوضح ثبات العالق الغروي . إن الدقائق الانفرادية في الغرويات النموذجية تحمل أما شحنة موجبة أو سالبة بوصفها نتيجة إدمصاص الأيونات الموجبة أو الأيونات السالبة علي سطوحها . أن وجود هذه الشحنات أثبت تجريبياً وذلك من ملاحظة انتقال الدقائق تحت تأثير المجال الكهربائي . إن عملية التخثر غالباً ما تحدث وذلك بالتسخين لمدة قصيرة من الوقت ، خاصة عندما ترافقها عملية الرج . وإن زيادة درجة الحرارة من الإدمصاص والشحنة الكلية علي الدقائق ، فضلاً عن ذلك فإن الدقائق سوف تكتسب طاقة حركية كامنة للتغلب علي الحاجز لكي يقترب بعضها من بعض . وتوجد طرق كثيرة وفعالة لعملية التخثر وذلك زيادة تركيز الإلكتروليت للمحلول عن طريق زيادة مركب أيوني . وتحت هذه الظروف ، فإن حجم المحلول الذي يحتوي علي أيونات كافية ذات شحنة معاكسة لكي تعادل الشحنة علي الدقائق تصبح قليلة . هذا وإن إدخال الكتروليت له تأثير علي تقلص طبقة الأيونات المقابلة التي تؤدي إلي تكون الشحنة السطحية للدقائق أكثر تعادلاً . وينقصان الشحنة المؤثرة للدقائق سوف تقترب أكثر الواحدة من الأخرى .

تعمير الرواسب : Aging of Pecipitates

إن تعمير الراسب يحدث في أثناء عملية يطلق عليها الهضم **digestion** إذ تتضمن عملية الهضم إبقاء الراسب بتماس مع السائل الأصلي عند درجة حرارة عالية

لزم من معين وربما يتغير من بضع دقائق إلى ساعات عديدة . ولقد تبين عن عملية التعمير حدوث أنواع عديدة من التغيرات في معظم الرواسب في أثناء عملية الهضم وتكون الجسيمات الأولية المترسبة حديثاً غير نقية نسبياً وغالباً ما تكون صغيرة جداً كما أنها تكون إما غروية أو غير منتظمة الشكل كما أن اتساع المساحة السطحية وعدم انتظام أشكال هذه الجسيمات يؤدي إلى التصاق الشوائب بين طياتها ويعمل التعمير علي :

أولاً : ترتيب الأيونات في البلورات ليس علي السطوح حسب بل في الداخل أيضاً .
ثانياً : نمو البلورات الأولية وذلك عن طريق تكثيف الأيونات علي السطوح واندماج البلورات الصغيرة معاً .

ثالثاً : نوبان الزوايا الحادة لتكوين أيونات في المحلول يجعلها تترسب مرة ثانية بأشكال مجوفة وفراغية تجعل سطوح البلورات ملمساء وشكلها متكاملأ .

ويجب أن نذكر هنا عدداً من الحقائق ومنها : أن بلورات الغروية التي تكون تراكمات مثل $AgCl$ وأكسيد الحديد المائي تستفيد من عملية التعمير لكنها لا تنمو مطلقاً إلي حجوم أكبر من حجوم البلورات الغروية أما جسيمات الأنواع الأخرى من الرواسب فتمر في أثناء الحالة الغروية خلال نموها وتكون معرضة ظاهرياً إلي العمليات نفسها في التراكمات الغروية وتستمر بالنمو لإعطاء بلورات كبيرة وسهلة الترشيع .

السيطرة علي حجم البلورة : Control of Crystal Size

من المعروف أن الراسب الأقل نوباناً يكون عامة بشكل بلورات صغيرة الحجم خلال عملية الترسيب العادية في حين يكون من المحبذ زيادة حجم البلورة إلي أكثر ما يمكن خلال مدة التحليل علي هذا الأساس ومن أجل زيادة البلورة يمكن إجراء العمليات المختبرية الآتية :

1- الترسيب في محاليل ساخنة :

تكون قابلية نوبان معظم الأملاح في المحاليل الساخنة أكثر من قابلية نوبانها في المحاليل الباردة مما يجعل الراسب أكثر نوباناً . وتميل البلورات عند التبريد إلي النمو

عن طريق تكثيف الأيونات علي سطوحها وكذلك عن طريقة اندماج البلورات الصغيرة معاً إلي كتل كبيرة ويعمل ذلك علي جعل المواد التي يمكن أن تلوث البلورات أكثر ذوباناً ولهذا يكون لهذه المواد ميل قليل إلي تلويث الراسب .

2- ضبط الأس الهيدروجيني pH للمحلول :

إن عملية الترسيب تبدأ عادة بأقل pH ممكنة بحيث يجعل معظم الرواسب والملوثات الممكنة أكثر ذوباناً ، فضلاً عن ذلك إذا كان الراسب كثير الذوبان بسبب انخفاض قيمة pH المحلول يمكن رفع pH المحلول ببطء ، والسماح لجسيمات الراسب بالنمو ببطء إذ أن النمو البطيء للبلورات يسمح لهذه البلورات بالوصول إلي أكبر حجم .

3- زيادة العامل المرسب ببطء مع التحريك :

يعمل علي تقليل عدد جسيمات الراسب الأولية إلي أقل ما يمكن بحيث أن عدد البلورات الأولية كلما كان قليلاً لزيادة العامل المرسب بإدخاله أي المحلول ببطء وبصورة متجانسة .

تبعثر الغرويات : Peptization of Colloids

هي العملية التي تتكسر فيها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح إلي جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح ، وتحدث هذه العملية عادة في الرواسب الغروية عند استخدام ظروف معاكسة لعملية تخثر الراسب أو عند غسل الراسب بماء أو محلول الكتروليتي غير مناسب . إن الغسل ليس عملية فعالة علي وجه الخصوص لإزالة التلوثات الممدصة ولكنها علي أية حال تزيل الإلكتروليت المسئول عن التخثر من داخل السائل الذي يكون بتماس مع المادة الصلبة . فعندما يزال الإلكتروليت فإن طبقة الأيونات المقابلة سوف تزداد ثنائية في الحجم . وإن قوي التناظر المسئولة عن تكون الحالة الغروية سوف تمتعاد وأن الدقائق سوف تكسر الرابطة بين الدقائق من الكتلة المتخثرة . إن ماء الغسيل سوف يصبح متعكراً نتيجة نزول قسم من الدقائق الصغيرة الغروية من خلال ورقة الترشيح .

الترسيب من محلول متجانس :

Precipitation from homogeneous solution

إن العامل المرسب ، في الترسيب من محلول متجانس يتولد كيميائياً بالمحلول بمعدل بطيء بحيث تكون حالة فوق الإشباع النسبي دائماً منخفضة ولا تظهر أية زيادة موضعية للكاشف بسبب أن العامل المرسب يظهر متجانساً في داخل المحلول . وعموماً فإن الرواسب الغروية والبلورية المتكونة من محلول متجانس هي أفضل للتحليل من الرواسب المتكونة من الزيادة المباشرة للكاشف .

غالباً ما تستخدم اليوريا لتوليد محلول متجانس لأيون الهيدروكسيد . ويمكن التعبير عن التفاعل بالمعادلة الآتية :



ومن أهم مزايا الترسيب المتجانس :-

أولاً : تنمو بلورات الراسب في هذه الطريقة نمواً بطيئاً مكونة بلورات كبيرة الحجم منتظمة الشكل ولها مواصفات مثالية عند موازنتها ببلورات الراسب المتكونة بالطرق العادية .

ثانياً : تكون البلورات الكبيرة واللامتالية بهذه الطريقة سهلة الترشيح والغسل وتجفف عادة بسهولة إعطاء وزن ثابت .

ثالثاً : يكون الراسب المتكون بالطرق المتجانسة خالياً من المواد الملوثة ويمكن حرق الراسب غالباً إلي وزن ثابت عند درجات حرارية أقل مما يحتاجه الراسب المحضر بالطرق الاعتيادية .

طرق التحليل الوزني : Gravimetric Methods

يمكن تقسيم طرق التحليل الوزني المتعددة علي ثلاث مجاميع من الطرق :

1- طرق الانحلال والتطاير

2- طرق العزل

3- طرق الترسيب الوزني

أولاً : طرق الانحلال والتطاير : Volatilization Methods

أ - انحلال مواد صلبة في درجات حرارة عالية :

وجد أن انحلال مادة صلبة بالحرارة لتعطي مادة صلبة أخرى معلومة الصيغة الكيميائية يمكن وزنها بسهولة ، فمثلاً يكون انحلال كاربونات الكالسيوم CaCO_3 و كاربونات المغنسيوم MgCO_3 بتسخينها في درجات الحرارة العالية الي أكاسيدها CaO و MgO محررة غاز ثاني أكسيد الكربون المتطاير . إذ يمكن إجراء التعيين المباشر بوزن المادة المتبقية بعد الإزالة التامة لثاني أكسيد الكربون . ويبين الجدول التالي انحلال عدد من المركبات غير العضوية الصلبة في الدرجات الحرارية القابلة لها وما من شك في أن هناك تطبيقات عملية تقنية لهذه الطريقة .

ب - امتصاص النواتج الغازية :

تمتص الغازات الناتجة من تحلل مادة كيميائية بمادة امتصاصية نوعية ومن وزنها بميزان حساس . ومن الأمثلة علي ذلك تحليل خليط من بخار الماء وثاني أكسيد الكربون حيث يمرر الخليط أولاً في أنبوب جاف موزون يحتوي علي بركولات الماغنسيوم غير المائية غير المائية ليمتص الماء وثانياً في أنبوب موزون آخر ألياف مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم الذي يمتص غاز أكسيد الكربون . ويمكن امتصاص الماء بالمواد الممتصة له مثل P_2O_5 ، CaCl_2 ، H_2SO_4 وغيرها مما يستعمل بكثرة لامتصاص الماء في الحالات التي يكون فيها الماء أحد نواتج تفاعل تأكسد المركبات العضوية المحتوية في تركيبها علي الهيدروجين بواسطة الأوكسجين .

التفـاعـل	درجة الحرارة م°	ضغط الانحلال جو
$2\text{NaHCO}_{3(s)} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$	270	1
$\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)} \longrightarrow \text{Li}_2\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	910	0.05
$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	1180	0.05
$\text{Ca}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Ca}_2\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	990	0.05
$\text{MgCO}_{3(s)} \longrightarrow \text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	550	1
$2\text{BaCO}_{3(s)} \longrightarrow \text{BaCO}_3 \cdot \text{BaO}_{(L)} + \text{CO}_{2(g)}$	1350	1
$\text{Ag}_2\text{CO}_{3(s)} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	220	1
$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} \longrightarrow \text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$	300	1
$\text{HgO}_{(s)} \longrightarrow \text{Hg}_{(L)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$	100	1
$\text{BaO}_{2(s)} \longrightarrow \text{BaO}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$	800	1
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} \longrightarrow \text{LiCl}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	100	5014
$\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)} \longrightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{CO}_{(g)}$	475	1
$\text{CaCO}_{3(s)} \longrightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	900	1

ثانياً : طرق العزل : Isolation Methods

تعزل في هذه الحالة كمية معينة من المادة المحللة في حالة نقية وتوزن في الميزان . وتستخدم هذه الطريقة ، مثلاً في تعيين الذهب والنحاس كميّاً في سبائكها ، حيث يتم الحصول على أيونات الذهب والنحاس في المحلول عند إذابة عينة معينة من سبيكة في الماء الملكي . إن الذهب المنفصل يرشح ويغسل بمحلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك لإزالة المواد الشائبة ، ثم يوضع مع ورقة الترشيح في بوضعة خزفية نظيفة ذات وزن ثابت وتجفف وتحرق وتحمص لإزالة المواد المتطايرة وتوزن بعد

التبريد . ولغرض تعيين النحاس يؤخذ الراشح المتبقي ويمرر فيه تيار كهربائي ثابت في ظروف معينة فيترسب فلز النحاس كميّاً علي كاثود موزون متعادل . ومن الفرق في الوزن قبل التحليل وبعده نحصل علي وزن النحاس ، وتسمي هذه الطريقة بطريقة التحلل الوزني الكهربائي .

ثالثاً : طرق الترسيب الوزني : Gravimetric Precipitation Methods

تتضمن طرق التحليل الوزني عملية الوزن مرتين :

الأولى : قبل العمليات التحليلية حيث توزن كمية معينة من النموذج المراد تحليله والثانية : تكون بعد انتهاء عملية الفصل بالترسيب وعمليات الترشيع والغسل والتجفيف والحرق والتحميص والحصول علي المادة بصورة نقية وبصيغة كيميائية معلومة . وفي كل عملية تعيين وزني بالترسيب يتكون الراسب بمزج محاليل مادتين كيميائيتين أو أكثر ويجب أن تكون طبيعة التفاعلات التي تجري خلال عملية المزج لتكوين راسب معروفة ، كما يجب أن تكون طبيعة العلاقة والتأثيرات المتبادلة بين الراسب والمحلول الذي انفصل عنه واضحة ، وأن يكون الترسيب كميّاً وغير ملوث بمادة أخرى .

ويتطلب التحليل الوزني الترسيبي سلسلة كاملة من العمليات الكيميائية لغرض الحصول علي الراسب كميّاً وبنقاوة عالية جداً . وهذا يتطلب نقل الراسب نقلاً تاماً إلي ورقة ترشيح خاصة ومن ثم غسله من الشوائب بمحاليل غسل خاصة لا تترك أثراً . وأخيراً يجب أن يجفف تحت ظروف لا يحدث فيها تفكك أو تأكسد . ويجمع الراسب عادة في ورقة ترشيح علي قمع مخروطي الشكل . ويجري نقل الراسب كميّاً علي السطح المرشح بمساعدة قنينة الغسيل . وعند جمع الراسب وغسله علي ورقة ترشيح عديمة الوزن (الرماد) Ashless filter paper فإن مخروط الورقة يجب أن ينقل إلي بودقة نظيفة جافة ذات وزن ثابت معلوم . ثم يسخن الراسب في البودقة تسخيناً تدريجياً إلي درجة 800 ° م . وبهذه الطريقة يصبح الراسب جافاً جفافاً تاماً وتحترق ورقة الترشيح . وإذا ما جمع الراسب في بودقة ترشيح موزونة فإن الترشيح يمكن

تسريعه باستعمال مضخة ماصة بلطف ، ثم تجفف بدرجة الترشيح مع الراسب تحت ظروف معتدلة ، في درجة حرارة 110 °م أو في مجفف مفرغ vacuum desicator

الصفات التي يجب توافرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني :
Properties of Precipitates used in Gravimetric Analysis :

هناك صفات أساسية وأخرى مرغوب فيها يجب توافرها في الراسب الملائم للتحليل الوزني . والصفات الأساسية تشمل ما يأتي :

1- التركيب الكيميائي : من الضروري اختيار الرواسب المعروف تركيبها الكيميائي.

2- الذوبانية : يجب أن يكون الراسب قليل الذوبان جداً .

3- التكوين البلوري : يجب أن تكون بلورات الراسب كبيرة لدرجة يمكن ترسيحها بورقة الترشيح .

4- النقاوة : يجب أن يكون الراسب خالياً تماماً من الشوائب .

5- الثبات : يجب أن يكون الراسب ثابتاً عند درجات حرارة التجفيف .

القواعد الأساسية لترسيب وترشيح الرواسب :

Rules of Precipitating and filtration of Precipitates Principle :

1- يجب أن يجري الترسيب من محلول مخفف تحدد درجة تخفيفه بذوبانية الراسب وبالدقة المطلوبة في طرقها تحليلية خاصة .

2- يجب أن يضاف عامل الترسيب ببطء إلى ساخن يحرك بقضيب زجاجي لدرجة كافية وبثبات . أن أفضل أشكال الترسيب هو الذي يتم من محلول متجانس يتولد فيه العامل المرسب ببطء وينتشر عبر المحلول انتشاراً منتظماً .

3- ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقة غروية بإضافة الإلكتروليتات مثل أملاح الألومونيوم أو مواد أخرى كالجيلاتين للتأكد من حدوث تخثر الرواسب .

4- يجب أن يهضم الراسب - ترك الراسب لمدة بهدوء مع المحلول الذي رسب منه تحت ظروف حرارية معينة . ولمدة من الزمن ويفضل أن يجري ذلك في محلول حار يحرك بين آن وآخر ما لم تتوقع حدوث ترسيب لاحق **Post precipitation** لمواد أخرى سائبة وفي هذه الحالة يجب أن يرشح الراسب حالاً في أثناء مدة لا يحدث فيها مثل هذا الترسيب اللاحق .

5- يجب أن يغسل الراسب حالاً بعد الترشيح بكميات قليلة من محلول غسيل يحتوي على تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية منطائرة مثل حامض الهيدروكلوريك أو كلوريد الألومونيوم أو نترات الألومونيوم وذلك للمواد ذات الطبيعة الغروية أو غسل .

المرسبات : Precipitating

1- المرسبات غير العضوية : Inorganic Precipitating Agents

إن معظم المرسبات غير العضوية المستعملة في التحليل الوزني الكمي وفصل الأيونات . أما أن تكون أملاحاً لحوامض ضعيفة مثل الكربونات ، والكبريتيدات ، والكرومات ، والكبريتات أو هيدروكسيدات الفلزات وغيرها . وهذا النوع من المرسبات علي الأغلب غير متخصص **non specific** إذ انه غالباً ما يرسب في آن واحد عدداً من أيونات الفلزات مما يسبب التداخل **Interference** عند تحليل أحدها باستعمال ذلك المرسب .

ولقد وجد أن أهم المرسبات غير العضوية محلول الأمونيا الذي يستعمل لترسيب الحديد والألومونيوم والكروميوم وغيرها مثل كبريتيد الهيدروجين لترسيب أيونات النحاس والزنك والزرنيخ والأنتيمون والقصدير والكاديوم والجرمانيوم . وكبريتيد الأمونيوم لترسيب أيونات الزئبق والكوبلت ، وأوكزالات الأمونيوم لترسيب الكالسيوم .

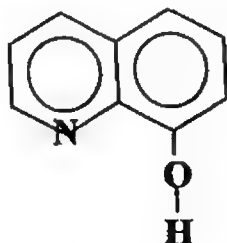
2- المرسبات العضوية : Organic Precipitating Agents

وجد كثيراً من مركبات تحتوي علي كربون مفيدة في ترسيب الأيونات غير العضوية ، وأن معظم الكواشف الترسيبية العضوية هي نوعاً ما مركبات معقدة . حيث كثيراً من هذه الكواشف تشكل مع الأيونات غير العضوية مركبات غير أيونية **nonionic** تكون ذائبة في المذيبات العضوية ولهذا فإن هذه العوامل يمكن استعمالها لفصل الأيونات عن بعضها بطرق الاستخلاص بالمذيب **solvent extraction methods** واستعمال طرق التحليل الطيفية **spectrophotometric methods** .

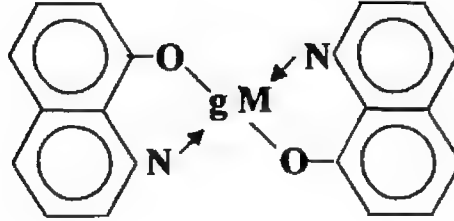
عوامل تكوين المعقدات : Complex forming agents

تعد عوامل تكوين المعقدات مواد لها القدرة علي تكوين مركبات تناسقية غير ذائبة **insoluble coordination compounds** مع الأيونات ولا سيما الأيونات الفلزية . وتمتلك هذه الكواشف مجموعتين عاملتين **tow functional groups** علي الأقل وكمثال تكون مجموعة حامضية عند أحدي النقاط في الجزيئة وذرة أو مجموعة قاعدية عند نقطة أخرى في الجزيئة ومجموعة كافية من الذرات بين هاتين النقطتين لتكوين حلقة مؤلفة من خمسة أو ستة أعضاء (ذرات) بضمنها ذرة الفلز عضواً في هذه الحلقة . ولهذا يمكن أن تشكل جزيئات المواد العضوية نوعين من الروابط مع أيون الفلز رابطة أيونية **ionic bond** وأخرى تساهمية تناسقية **coordinate** **cavalent bond** ويسمي المركب الناتج مركباً مخلبياً **Chelate compound** ومن أهم المرسبات العضوية التي تستعمل بكثرة :

أولاً - 8-هيدروكسي كوينولين : 8-Hydroxy quinoline



إن هذا الكاشف يتفاعل مع ما يقارب 24 أيوناً موجباً لتكوين مركبات تناسقية شحيحة الذوبان وتسمى المركبات الناتجة بالأوكزين ويمكن توضيح تفاعل المغنسيوم مع 8 - هيدروكسي كوينولين كما يأتي :



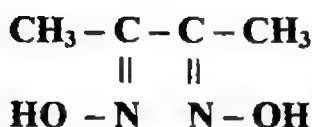
إن درجة ذوبان أوكزينات الفلزات metal oxinates تتغير كثيراً بتغير الأيون الموجب . فضلاً عن أنها تعتمد علي pH بسبب مصاحبة تكوين البروتونات لتفاعل المخلبات Chelate reaction ، وعلي هذا الأساس يمكن رفع انتقائية 8 - هيدروكسي كوينولين بدرجة معقولة عن طريق السيطرة علي الـ pH .

ثانياً - α نيتروزو - β - نفثول : α - Nitroso - β - naphthol

يعد هذا الكاشف أحد الكواشف العضوية الانتقائية ، إذ يتفاعل مع الكوبلت (II) لإعطاء معقد الكوبلت (III) الذي له التركيب CoA_3 ، علماً أن A^- هي القاعدة المرافقة Conjugate base للكاشف ، وقد لوحظ أن تكوين الناتج يتضمن كلاً من تأكسد الكوبلت وترسيبه بواسطة الكاشف وينتج عن هذا تلوث الراسب بنواتج الاختزال ولهذا فمن الشائع محلياً حرق المعقد في الأكسجين لتكوين CoO_4 ويمكن أداء الحرق بطريقة أخرى في جو من الهيدروجين لتكوين العنصر صيغة وزنية .

إن أكثر تطبيقات α نيتروزو - β - نفثول أهمية استعماله في تقدير الكوبلت بوجود النيكل ، علماً أن هناك أيونات أخرى تكون راسباً مع هذا الكاشف مثل البزموت (III) والكروم (III) والزنابق (II) والقصدير (IV) والتيتانيوم (III) والفناديوم (V) .

ثالثاً - ثنائي مثيل جلای أوكزیم : Dimethyl glyoxime



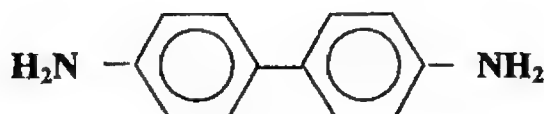
إن المركب التتاسقي الذي يتكون من تفاعل ثنائي مثيل جلای أوكزیم مع البلاديوم هو المركب الوحيد الذي يكون شحيح الذوبان في المحلول الحامضي ، كما أن مركب النيكل هو الوحيد الذي يترسب في محيط قاعدي ضعيف .

عوامل تكوين الأملاح : Salt forming agents

1- بورن رباعي فنييل الصوديوم :



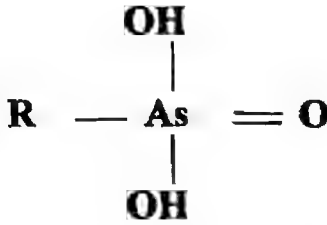
يعد هذا الكاشف مثلاً مهماً علي لكواشف العضوية المرسبة التي تكون رواسب شبيهة الأملاح Salt like precipitate ويعد هذا كاشفاً مرسباً خاصاً لأيونات البوتاسيوم والأمونيوم في محاليل الحوامض المعدنية الباردة إذ تتداخل في هذه الحالة أيونات الزئبق (II) والسيزيوم فقط ولذا يجب إزالتها قبل البدء بالترسيب .



2 - البنزدين : Bengzidine

يعد البنزدين من الكواشف المكونة للأملاح . إذ تترسب الكبريتات مع البنزدين في وسط حامضي ضعيف علي شكل $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ وتزداد درجة ذوبان هذا الراسب بسرعة مع درجة الحرارة وكذلك مع حامضية المحيط ويجب السيطرة علي كل من هذين المتغيرين .

3 - الأحماض الأرسونية المعوضة :



إن R في هذا التركيب تمثل جنساً عضوياً كالفنيل أو البروبيل . وقد وجد أن عدداً كبيراً من الحوامض الأرسونية تنتج رواسب شبيهة الأملاح مع أيونات الفلزات الرباعية كالكصدير والزركونيوم والتيتانيوم (Sn , Zr , Ti) ويتألف الراسب عادة من مولين اثنين من المرسب ومول واحد من الأيون الرباعي .

مميزات طرق الترسيب باستخدام الكواشف العضوية :

Advantages of methods of precipitation with organic reagents :

1- تكون المرسبات العضوية انتقائية Selective أو يمكن جعلها انتقائية عن طريق حجب masking المحلول أو تثبيت pH المحلول .

2- تكون الرواسب في الغالب غير أيونية في طبيعتها ولا تمتص الشوائب بشدة وإن الترسيب المشارك نتيجة الإمصاص قلما يسبب أخطاء تجريبية وذلك لإمكانية غسل الرواسب وتنظيفها بسهولة .

3- تجفف الرواسب بسهولة عند درجة حرارة أقل بقليل من 100 °م وهناك بعض الشواذ فمثلاً في حالة راسب أوكزيدات المغنسيوم فإن الراسب يجفف عند درجة حرارة أقل .

4- تعطي الكميات القليلة من الأيون المترسب كميات كبيرة من الراسب . ويؤدي هذا إلى تقليل الأخطاء النسبية التي يمكن أن تحدث في أثناء الوزن والتجفيف ونقل الراسب .

5- تذوب الرواسب المحضرة باستخدام المرسبات العضوية في المذيبات العضوية ولهذا يمكن فصلها عن المحاليل المائية بطريقة الاستخلاص بالمذيب وكذلك عن طريق الترسيب . أما إذا كانت المحاليل المحضرة ملونة فيمكن تقدير كمية المادة المراد تحليلها بسرعة باستخدام الطرق الطيفية .

مسائل العوامل الترسيبية العضوية :

Disadvantages of organic precipitation agents :

1- تكون الرواسب لزجة دائماً فتلتصق بشدة علي جدران الأوعية الزجاجية بحيث من الصعوبة نقلها من وعاء إلي آخر ، علماً أن استخدام أوعية البولي إيثيلين تقلل أحياناً من هذه المشكلة .

2- لا تكون الكواشف العضوية نقية جداً ، ولا يكون تحضير معظم هذه الكواشف مثالياً كما تكون تنقيتها غير كاملة ، ويمكن أن يسبب هذا تفاعلات جانبية نتائج غير متوقعة أحياناً . وغالباً ما توجد حاجة اختبار تأثير الكاشف وذلك بتحليل نماذج مجهولة المحتويات .

3- إن الكواشف المرسبة العضوية نادراً ما تكون ذائبة في الماء وغالباً ما تكون قليلة الذوبان في محلول الترسيب . إن الزيادة القليلة من الكاشف يمكن أن تسبب تلوثاً للراسب ، ومن الضروري علي أية حال إضافة كمية كافية من الكاشف المرسب ليتفاعل مع الأيون المترسب جميعه .

ملخص الطرق العامة لضمان الحصول علي راسب ذي نقاوة معقولة :

1- إزالة الأيونات الغريبة التي قد تلوث الراسب بالإكتفاء ، قبل إجراء عملية الترسيب

2- الترسيب بالزيادة البطيئة مع التحريك المستمر للمحلول المخفف للمادة المرسبة إلى المحلول الحار المخفف للأيون المتفاعل . إن زيادة المحلولين لبعضهما (الأيون المتفاعل إلى المرسب أو بالعكس) قد يكون ذا أهمية من ناحية تقليل الترسيب المشترك الامتزازي ولذا يجب استعمال الأسلوب الأكثر فائدة .

3- عندما ينبغي زيادة الكتروليت مبلد فإنه يجب الانتباه إلى الاختيار على أساس تجنب حصول تلوث إمتزازي خطير على الراسب من أيونات الإلكتروليت .

4- يجب إجراء تخفيف يعقبه إهتضام في درجات حرارة عالية ، بعد عملية الترسيب مباشرة وذلك لزيادة حجم الدقائق بحيث تعطي درجة من النقاوة للرواسب . وهذه النقطة مهمة خاصة للراسب البلوري أما بالنسبة للراسب المتخثر فإنها تكون قليلة الفاعلية في زيادة حجم الدقائق ولها أن تسبب تنظيمًا للدقائق وتنقية لها . أما بالنسبة للرواسب الجلاتينية فيجب أن تطول العملية لتسحح للراسب بالتكتل قبل عملية الترشيح .

5- عند توقع حدوث ظاهرة الترسيب اللاحق **Post Precipitation** يجب أن نقيّد طول مدة الإهتضام لتقليل التلوث الناجم عن هذه الظاهرة .

6- يجب إجراء عملية إعادة الترسيب لتنقية الرواسب الملوثة بالترسيب المشترك الامتزازي أو بسبب قسم من أنواع الامتزاز والاكتهاء كلما كانت درجة التنقية النسبية تقل بزيادة عدد مرات إعادة الترسيب . علماً أن هذه العملية غير فعالة في إزالة التلوث الناجم من إكتفاء الأيونات الغريبة وتكون البلورات المختلطة .

7- إذا اقتضت الضرورة يجب أن يعاد الترسيب وذلك لتنقية الراسب من شوائبه .

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

ما عدد جرامات الكلوريد الموجودة في 0.204 جم من راسب كلوريد الفضة .

الحل :

وزن الكلوريد = وزن الراسب × المعامل الوزني .

الوزن الذري لـ Cl

الوزن الجزيئي لـ AgCl

$$= 0.204 \times 0.474$$

$$= 0.505 \text{ جم}$$

مثال (2)

أحرق نموذج يزن 0.704 جم من مسحوق الغسيل التجاري إلى درجة الحرارة الحمراء لتحطيم المواد العضوية وأذيب الراسب المتبقية في حامض الهيدروكلوريك الساخن لتحويل P إلى H_3PO_4 ثم تم ترسيب الفوسفات على شكل $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ بإضافة Mg^{2+} ومحلول الأمونيا وبعد الترشيح والغسل أحرق الراسب عند درجة حرارة 1000 °م وتحول إلى $Mg_2P_2O_7$ وقيس وزن $Mg_2P_2O_7$ فكان 0.432 جم . احسب النسبة المئوية للفسفور في النموذج :

الحل :

$$\text{النسبة المئوية للفسفور (P)} = \frac{\text{وزن } Mg_2P_2O_7 \times \text{المعامل الوزني}}{100 \times \text{وزن النموذج}}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{2 \times \text{الوزن الذري P}}{\text{الوزن الجزيئي } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.432} \\
 100 \times & \frac{\quad}{0.704} = \\
 & \frac{0.2783 \times 0.432}{0.704} \\
 100 \times & \frac{\quad}{0.704} = \\
 & = 7.1 \%
 \end{aligned}$$

مثال (3)

نموذج من كلوريد الصوديوم غير النقي أنيب في الماء ورسب الكلوريد بمحلول نترات الفضة معطياً جراماً واحداً من كلوريد الفضة فما وزن الكلور في النموذج ؟

الحل :



وزن الكلور = وزن الراسب (كلوريد الفضة) \times المعامل الوزني

$$= 1.00 \times \frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}}$$

$$= 1.00 \times \frac{35.5}{143.3}$$

$$= 0.2474 \text{ جرام}$$

مثال (4)

إن الحديد الموجود في نموذج من كاربونات الحديدوز يحتوي علي شوائب متعادلة حول بالإذابة والأكسدة والترسيب والتحميص إلي Fe_2O_3 وزنه 1.00 جم . ما وزن الحديد الموجود علي شكل $FeCO_3$ أو علي شكل Fe أو FeO في النموذج .

الحل :

لما كان موليّن من $FeCO_3$ (231.72) جم تعطي مولاً واحداً من Fe_2O_3 (159.7) جم فإن 1.00 جم من Fe_2O_3 نحصل عليها من

$$1.00 \times \frac{FeCO_3 \times O}{Fe_2 O_3}$$

$$FeCO_3 \quad g \quad 1.451 \quad - \quad 1.00 \times \frac{231.7}{159.7} =$$

$$1.00 \times \frac{Fe \times 2}{Fe_2 O_3}$$

$$Fe \quad g \quad 0.6994 \quad - \quad 1.00 \times \frac{55.8 \times 2}{159.7} =$$

$$1.00 \times \frac{FeO \times 2}{Fe_2 O_3}$$

$$FeO \quad g \quad 0.8998 \quad - \quad 1.00 \times \frac{71.8 \times 2}{159.7} =$$

مثال (5)

ما النسبة المئوية للكبريت (S) في عينة من الفحم وزنها 2.0 جم ، أعطت راسباً من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وزنه 0.0840 جم . استعمل في حساباتك المعامل الوزني .

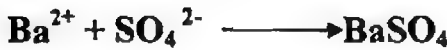
الحل :

يتأكسد الكبريت إلى الكبريتات كما يأتي :



ترسب كبريتات الباريوم بإضافة أيون الباريوم Ba^{2+}

(كلوريد الباريوم $BaCl_2$)



$$\frac{S}{BaSO_4} = \frac{32.0}{233.4} = 0.1374$$

وحيث أن :

وزن الكبريت في العينة = المعامل الوزني \times وزن كبريتات الباريوم المترسبة .

$$0.0840 \times 0.1374 =$$

$$0.0011541 =$$

$$100 \times \frac{\text{وزن الكبريت}}{\text{وزن العينة}} = \% S \text{ إذن}$$

$$100 \times \frac{0.0840 \times 0.1374}{2} =$$

$$= 0.577 \%$$

مثال (6)

ما النسبة المئوية للحديد في أحد خاماته الحاوية علي Fe_3O_4 إذا ما أعطيت عينة منه وزنها 0.0917 جم راسباً من Fe_2O_3 وزنه 0.0917 جم بواسطة التحليل الكمي الوزني ؟ وما النسبة المئوية لـ Fe_3O_4 في خام الحديد المذكور ؟

الحل :

إن المعامل الوزني لتحويل الحديد إلي أكسيد الحديد Fe_2O_3 هو

$$\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{55.85 \times 2}{159.7} = 0.6994$$

وزن الحديد = وزن أكسيد الحديد المتكون \times المعامل الوزني

$$0.6994 \times 0.0917 =$$

$$0.065135 =$$

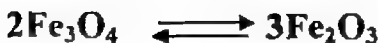
$$100 \times \frac{\text{وزن الحديد}}{\text{وزن العينة}} = \% \text{ Fe}$$

$$100 \times \frac{0.0917 \times 0.6994}{0.2824} =$$

$$\% 22.71 =$$

وكل الجزء الثاني من السؤال علينا أن نستخرج أولاً المعامل الوزني لتحويل Fe_3O_4 إلي Fe_2O_3 المترسب

علي حسب المعادلة :



حيث تجد أن كل وزنين جزئيين من Fe_3O_4 تتحول إلى 3 أوزان جزئيين من Fe_2O_3 وعطي هذا فإن المعامل الوزني في هذه الحالة هو

$$\frac{2\text{Fe}_3\text{O}_4}{3\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{231.55 \times 2}{159.7 \times 3} = 0.9666$$

وزن Fe_3O_4 = المعامل الوزني × وزن الراسب

$$100 \times \frac{\text{وزن } \text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{وزن العينة}} = \% \text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$100 \times \frac{0.9917 \times 0.9666}{0.2824} =$$

$$= 31.4 \%$$

مثال (7)

ما النسبة المئوية للكلور في نموذج وزنه 2.000 جم من كلوريد الصوديوم غير النقي الذي أنيب في الماء ورسب بنترات الفضة فترسب 4.6280 جم من كلوريد الفضة ؟

الحل :

المعامل الوزني للكلوريد في AgCl هو

$$\frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} = \frac{35.45}{135.47} = 0.2617$$

$$\text{وزن الراسب كلوريد الفضة} \times \text{المعامل الوزني} \\ 100 \times \frac{\quad}{\text{وزن النموذج}} = \% \text{ Cl}$$

$$100 \times \frac{0.2474 \times 4.628}{2.000} =$$

$$= 57.25 \%$$

مثال (8)

نموذج من المجناتيت غير النقي Fe_3O_4 وزنه 0.5 جم حوله بالتفاعل الكيميائي الي Fe_2O_3 وزنه 0.4110 جم ما النسبة المئوية لـ Fe_3O_4 في المجناتيت ؟

الحل :

$$0.9666 = \frac{2\text{Fe}_3\text{O}_4}{3\text{Fe}_2\text{O}_3} = \text{المعامل الوزني}$$

$$100 \times \frac{0.9666 \times 0.4110}{0.5000} = \text{Fe}_2\text{O}_4$$

$$= 79.46 \%$$

مثال (9)

أعطيت 2.56823 جم من كلوريد الصوديوم النقي جداً وزناً قدره 6.2971 جم من كلوريد الفضة فإذا كانت الأوزان الذرية للكلور والفضة هي 35.457 ، 107.880 علي التوالي فما الوزن الذري للصوديوم .

الحل :

وزن NaCl = وزن الراسب × المعامل الوزني

$$\frac{NaCl}{AgCl} \times \text{وزن AgCl} =$$

$$\frac{NaCl}{AgCl} \times 6.2971 = 2.56823$$

$$\frac{Na + 35.475}{107.88 + 35.475} \times 6.2971 = 2.56823$$

إن الوزن الذري لـ Na = 23.02

مثال (10)

كم مللترًا من محلول كلوريد الباريوم (الذي يحتوي علي 90.0 جم من $2H_2O \cdot BaCl_2$ في اللتر) يجب إضافتها لترسيب الكبريتات علي شكل $BaSO_4$ من محلول يحتوي علي 10.0 من مادة $10H_2O$. النقية ؟

الحل :

لما كان كل مول واحد من Ba^{2+} يتفاعل مع مول واحد من SO_4^{2-} كما في المعادلة



فإن مولاً واحداً من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244 جم) تتفاعل مع مول واحد من $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (322 جم) وعليه فالنسبة البسيطة بين الأوزان الجزيئية تكون هي المعامل الوزني لإجراء التحول الضروري للأوزان وهكذا .

$$100 \times \frac{BaCl_2 \cdot 2H_2O}{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O} = \text{وزن } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

$$100 \times \frac{244}{322} =$$

$$7.58 \text{ جم من } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} =$$

ولما كان كل مليلتر من محلول الكاشف المرسب يحتوي علي 0.0900 جم من $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ فحجم المحلول المطلوب هو

$$84.2 \text{ مليلتر} = \frac{7.58}{0.0900}$$

• الأسئلة •

- 1- ما أسس التعيين الوزني أ - بالترسيب ، ب - بالتبخير ؟
- 2- عرف الصيغة الترسيبية والصيغة الوزنية وأذكر المتطلبات الضرورية لكل منهما في التحليل الوزني .
- 3- ما الغرض من استعمال زيادة من المادة المرسبة عند الترسيب ؟ ولماذا يجب أن لا تكون الزيادة كبيرة جداً ؟
- 4- ماذا نعني بالمعامل الوزني ؟ أحسب المعامل الوزني لإيجاد :
 - أ- كمية الكبريت من وزن BaSO_4
 - ب- كمية الفضة من وزن Ag_2S
 - ج- كمية الزنك من وزن $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
- 5- أوجد النسبة المئوية للفضة في AgNO_3 إذا علمت أن الترسيب من محلول يحتوي 0.5 جم من هذا الملح يعطي 0.4216 جم AgCl ؟
- 6- ما وزن كبريتات الحديدوز $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ الذي ينبغي أن يؤخذ لتعيين الحديد بصورة أكسيد الحديدك Fe_2O_3 إذا كان وزن الأخير يساوي 0.2 جم ؟
- 7- متى يكون فصل الأيونات المختلفة ضرورياً ؟ ولماذا تكون هذه العملية في التحليل الكمي أكثر تعقيداً مما عليه في التحليل النوعي ؟
- 8- أذكر أسماء أهم المرسبات اللاعضوية المستعملة لفصل الأيونات وأعط أمثلة علي استعمالاتها .
- 9 - أذكر أسماء أهم المرسبات العضوية وما مزاياها وما أفضليتها علي المرسبات اللاعضوية ؟
- 10- ما طرق الفصل الأخرى عدا الترسيب ؟

الباب التاسع

طرق التحليل الطيفي

الباب التاسع

" طرق التحليل الطيفي "

Spectroscopic Methods of Analysis

التحليل الضوئي : Photometric Analysis

إن امتصاص Absorption وانبعاث Emission الطاقة الإشعاعية بواسطة الجزيئات أو الذرات هو الأساس الذي يعتمد عليه كثير من الطرق في الكيمياء التحليلية إذ بتفسير هذه المعلومات يمكن الحصول علي معلومات كمية ونوعية ، فمن الناحية النوعية تستخدم مواقع الخطوط lines أو الحزم bands الامتصاصية والإنبعاثية التي تحدث في الطيف الكهرومغناطيسي Electromagnets Spectrum دليلاً علي وجود مادة خاصة أما من الناحية الكمية فيمكن تقدير تركيز المجهول من قياس شدة Intensity خطوط امتصاص وانبعاث المجهول والمطول القياسي ، ويمكن رسم شكل بياني بين الطاقة الإشعاعية الممتصة أو المنبعثة بدلالة الموقع علي الطيف الكهرومغناطيسي ويسمي بالطيف Spectrum ويقاس موقع الامتصاص أو الانبعاث بوحدات الطاقة أو وحدات طول الموجة Wave Length .

مناطق الطيف الكهرومغناطيسي :

Regions of the Electromagnetic Spectrum :

بشغل الطيف البصري Optical Spectroscopy منطقة علي الطيف الكهرومغناطيسي بين 100 أنجستروم (10^{-8} m) و 400 (4×10^{-7} m) ويبين الجدول مواقع الطيف الكهرومغناطيسي ونوع الطيف الذي يمكن الحصول عليه في كل منطقة والعمليات الذرية والجزيئية الحادثة .

جدول يوضح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي :

العمليات الذرية أو الجزيئية	الحدود (بالوحدة المعروفة)	المنطقة (الأشعة)
تحويل نووي (Nuclear Transition)	$10^{-4} - 10^{-2}$ nm	أشعة جاما (Gama ray)
انتقال الكتروني في المدار الداخلي (Inner electron Transition)	$10^{-2} - 2$ nm	الأشعة السينية (X-ray)
انتقال الكتروني في المدار الخارجي (Outer electron shell Transition)	$2 - 400$ nm	المنطقة فوق البنفسجية Ultraviatiolet (u.v)
انتقال الكتروني في المدار الخارجي (Outer electron shell Transition)	$400 - 750$ nm	المنطقة المرئية Visible
اهتزازات جزيئية Molecular transition	$750 - 25 \times 10^3$ nm	تحت الحمراء (Intra red)

وحدات القياس : Units of Measutrement

يمكن التعبير عن موقع الامتصاص أو الانبعاث بثلاث وحدات مختلفة هي :

وحدات طول الموجة والذبذبة أو التردد Frequency والطاقة . أن وحدات طول الموجة (λ) هي السننيمتر والمليمايكرون ($\mu m = 10^{-7}$ سم) والنانوميتر (nm - 10^{-7} سم) والأنجستروم ($\text{\AA} = 10^{-8}$ سم) والميكروميتر ($\mu m = 10^{-4}$ سم) ، أما وحدة الذبذبة فهي دورة كل ثانية (هيرتز Cycles per second HZ) بينما تكون وحدة الطاقة إلكترون فولت (ev , kev , mev) والكالوري (kcal , cal) والإعداد الموجية wave number ، سم $^{-1}$ (cm^{-1}) .

يخضع الامتصاص والانبعاث لقوانين الكم **quantized** ويمكن تثبيت علاقة بين الطاقة والذبذبة وطول الموجة . وللطاقة علاقة مع الذبذبة يمكن توضيحها بالمعادلة الآتية :

$$E = h\nu$$

حيث أن E تمثل الفوتون المنبعث أو الممتص بالإرج h هو ثابت بلانك **Blanks Constant** ويساوي 6.626×10^{-27} لرج ثانية وأن ν هي الذبذبة أو التردد بالهيرتز (HZ) . يمكن ربط التردد مع طول الموجة من خلال سرعة الضوء C بالمعادلة .

$$\lambda (\text{cm}) \times (\text{HZ}) = (3 \times 10^3 \text{ سم} / \text{ث})$$

بالتعويض في المعادلة الأولى ينتج :

$$H = hc / \lambda$$

عند قياس λ بالسنتيمتر (سم) فإن :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$$

ويعبر عن $\bar{\nu}$ بوحدة سم^{-1} ويسمي بالعدد الموجي **wave number** ولهذا نحصل علي المعادلة التالية :

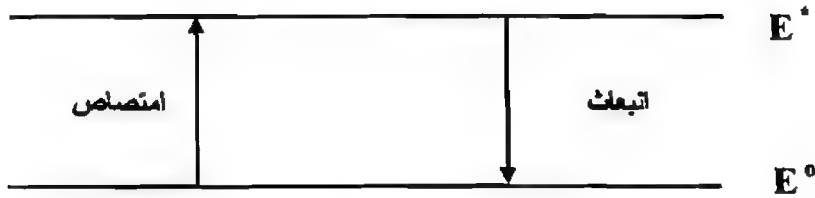
$$E = h \bar{\nu} c$$

ومن الملاحظ أنه عندما تزداد الطاقة يقل طول الموجة بينما يتناسب التردد تناسباً طردياً مع الطاقة .

إمتصاص وإنبعاث الأشعة الكهرومغناطيسية :

Absorption and Emission of Electromagnetic Spectrum :

عند امتصاص الطاقة من قبل ذرة أو جزيئة تنتقل أو تتحرك الذرة أو الجزيئة إلى حالة ذات طاقة عالية ، ولكل حالة متهيجة عدد معين من مستويات الطاقة وتكون المستويات المتعددة الممكنة من خصائص ذرة أو جزيئة معينة ويبين الشكل الآتي رسماً تخطيطياً بسيطاً لمستويات طاقة ذرة أو جزيئة ، ويشير الخطان الأفقيان إلى مستويات طاقة الجسم وأن E^0 هي الحالة الإلكترونية المستقرة ذات الطاقة المنخفضة Electronic ground state وأن E^* هي الحالة الإلكترونية المتهيجة ذات الطاقة العالية electronic excited state . عند إعطاء طاقة على شكل حرارة أو ضوء فإن للإلكترون المقدرة على الانتقال من E^0 إلى E^* .



شكل لمستوي الطاقة

بحيث تكون الذرة أو الجزيئة بعد امتصاص هذه الطاقة في حالة متهيجة ويمكن أن يفقد الجسم وهو في حالة تهيج الزيادة في الطاقة بعدد من العمليات هي :

أولاً : يمكن أن يصطدم الجسم المنشط مع جزيئات المذيب أو أي جزيئات أخرى وينقل طاقته إلى محيط هذه الجزيئات .

ثانياً : يمكن أن يصبح الجسم خاملاً عن طريق تحرير أو إنبعاث الفوتون الذي يكافئ الفرق بالطاقة بين المستويات E^* و E^0 وفي كلتي الحالتين تنتهي الجزيئة أو الذرة إلى الحالة الإلكترونية المستقرة .

أن حركة أو انتقال الإلكترون من $E - E^0$ أي عملية الامتصاص يتطلب إضافة طاقة وأن طاقة هذا الانتقال تساوي الفرق بين مستويات الطاقة . أما الانبعاث يكون علي عكس هذه الحالة إذ يعود الإلكترون من $E^0 - E^*$ ويصاحب هذه العملية انبعاث فوتون **Photon** وإن طاقة الشعاع المنبعث تكافئ الفرق بين $E^* - E^0$ ويطلق علي توزيع الأشعة الممتصة أو المنبعثة بدلالة الطول الموجي بالطيف **Spectrum** ويمكن تمييز نوعين من الأطياف (الأطياف الامتصاصية والأطياف الانبعاثية) اعتمادا علي ميكانيكية التكوين .

ويمكن ملاحظة الأطياف الجزيئية في الحالات الامتصاصية والانبعاثية حيث أن الأطياف الانبعاثية الجزيئية تكون قليلة الأهمية وذلك بسبب ميل هذه الجزيئات علي التكسر أو التفكك عند التهيج . أن تفسير الأطياف الجزيئية يعتمد أيضاً علي مبدأ أينشتاين **Einstein** المكافئ والذي تمثل بالمعادلة الآتية :

$$E = h\nu = E_2 - E_1$$

أما بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرات **diatomic molecules** يحدث انتقالات إلكترونية - دورانية واهتزازية فإذا أهمل التداخل بين هذه الانتقالات فإن الفرق في الطاقة يمكن أن يعطي بدلالة ثلاثة حدود مستقلة .

$$h\nu = \Delta E (E'e - E''e) + (E'v - E''v) + (E'r - E''r)$$

الطاقة الدورانية	الطاقة الاهتزازية	الطاقة الإلكترونية أشعة	منطقة الطيف
أشعة مايكرونية	أشعة تحت الحمراء	مرئية فوق البنفسجية	المناسبة
microwave	IR	(visible or UV)	

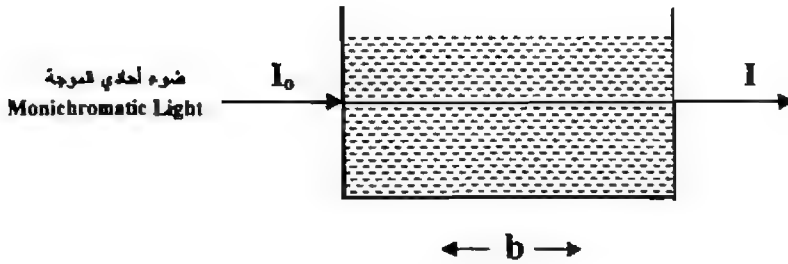
إن حدوث الانتقالات الإلكترونية تسبب تكوين أعظم طاقة حيث أن هذه الانتقالات تكون مقترنة أو متحدة مع الانتقالات الاهتزازية والدورانية ولهذا فإن أطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية للجزيئات تتكون نوعاً ما من الحزم .

قوانين الطاقة الإشعاعية : Laws of photometry

تعتمد التحليلات الكمية الطيفية على قوانين أساسية :

أ - قانون لامبرت : Lamber law

وينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن امتصاص المحلول يتناسب بشكل مباشر مع عرض الخلية (أو الجسم في حالة الأجسام الصلبة) كما في الشكل التالي :



فإذا كانت I_0 تمثل شدة الشعاع الساقط **Incident beam** و I تمثل شدة الشعاع النافذ **transmitted beam** و b عرض الخلية بالسنتيمتر و T النفاذية **Transmittance** وتساوي $\frac{I}{I_0}$ ، فإن قانون لامبرت ، حسب التعريف ، يعبر عنه بالمعادلة التالية : -

$$\text{Log } \frac{I}{I_0} = A = ab$$

$$\text{Log } \frac{1}{T} = A = ab$$

حيث أن A = الامتصاص **Absorbance** و a ثابت الامتصاص **Absorptivity Constant** وهو ثابت لجميع تراكيز مادة معينة في مذيب معين ويتغير بتغير المادة أو بتغير المذيب .

ب - قانون بير :

عند مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عرض ثابت فإن الامتصاص من قبل المحلول يتناسب طردياً مع تركيز المحلول ويعبر عن هذا القانون بالمعادلة التالية :-

$$A = \text{Log} \frac{I_o}{I} = a \cdot c$$

حيث أن C = تركيز المحلول مول / لتر .

ج - قانون بير - لامبرت :

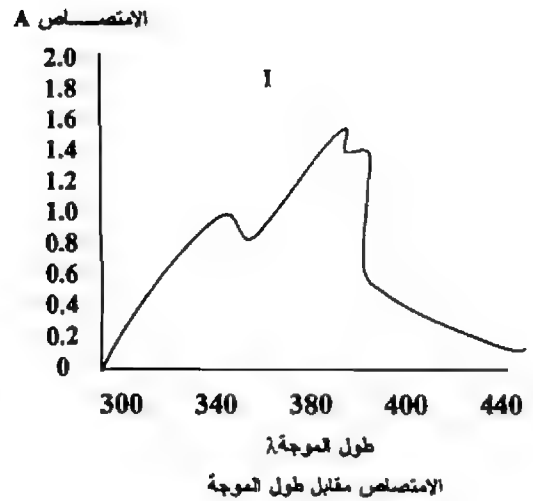
يسمى القانون العام للامتصاص أيضاً نتيجة اندماج قانوني بير ولامبرت ويمكن توضيحه بالمعادلة الآتية :-

$$\text{Log} \frac{I_o}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c = A$$

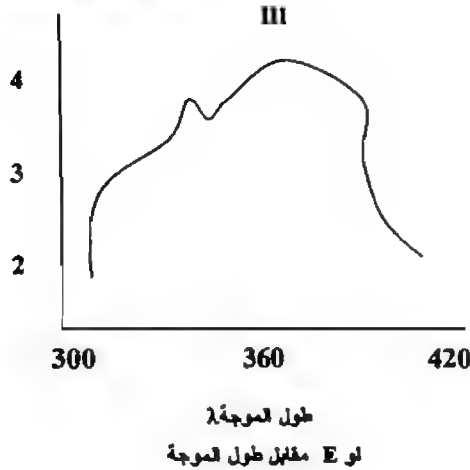
علماً بأن ϵ هو معامل الامتصاص المولاري molar absorptivity وله وحدة (لتر . مول⁻¹ . سم⁻¹ . لتر / مول . سم) .

الطيف والتركيز : The spectrum and concentration

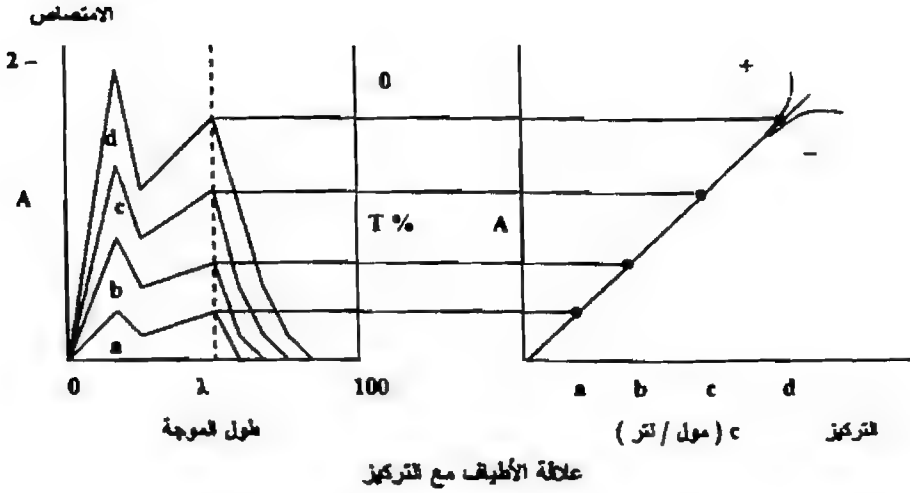
يمكن عرض المعلومات عن طريقة رسم الطاقة (المنبعثة أو الممتصة) بدلالة الامتصاص وأكثر الطرق شيوعاً هي رسم الامتصاص أو النسبة النفاذية أو لوغاريتم ϵ مقابل الطول الموجي أو بالتردد كما هو مبين في الأشكال التالية .



لوغاريتم معامل الامتصاص المولاري



أما الشكل التالي فيمثل منحنيات الامتصاص ونلاحظ أنه كلما زاد التركيز ، فإن الامتصاص (A) يزداد بينما تقل النسبة المئوية للنفاذية (T %) . ويمكن الحصول على دالة خطية عند رسم الامتصاص مقابل التراكيز عند طول موجي قرب أقصى امتصاص **absorption maxima**



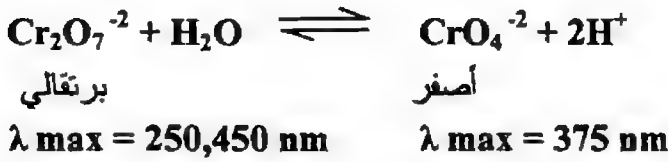
الانحراف عن قانون بيري : Deviation from Bee's Law

يمكن ملاحظة الانحرافات في قانون بيري عندما يكون رسم التركيز مقابل الامتصاص غير خطي ويسمى الانحراف باتجاه الإحداثي العمودي بالانحراف الإيجابي Position deviation بينما يسمى الانحراف باتجاه الإحداثي الأفقي بالانحراف السلبي Negative deviation .

ومن أهم مسببات مثل هذا الانحراف هي :

- 1- ظروف التجربة : مثل درجة الحرارة والضغط والمذيب والزمن .
- 2- الأخطاء الآلية : تنشأ بصورة عامة نتيجة بعض عيوب الآلة المستخدمة مثل ضياع الأشعة وقلة استقرارية المصدر الضوئي والخلية الكهروضوئية وآلة اختيار الطول الموجي wave length selector والمسيطر علي الفتحة الضوئية slit control والأجهزة الكهربائية وجودة الأجزاء البصرية وعدم إمكانية الحصول علي أشعة ضوئية أحادية الموجة بصورة عملية .
- 3- التغيرات الكيميائية : تتضمن التغيرات في الاتزان الكيميائي والأس الهيدروجيني pH ووجود كواشف معتمدة إضافة إلي ذلك يمكن أن تتغير

الصيغة الكيميائية للجسيمات الممتصة عند تخفيف العينة مما يسبب تغيير طول الموجة عند أقصى امتصاص (λ_{\max}) كما في تخفيف أيون الدايكرومات :



4- معامل انكسار العينة **refractive index** يعتمد معامل الامتصاص المولاري على معامل انكسار المادة وهكذا فإن تغيير التركيز يسبب تغيير معامل انكسار المحلول ينتج عنه انحراف في قانون بير .

صفات المحاليل الملونة التي تقاس بالمطياف الفوتومتري :

1- أن يكون لون المحلول ذات شدة λ كافية يسمح بتقدير كميات ضئيلة من المادة المحللة ولا يضمحل بسرعة .

2- أن لا يتأثر اللون نسبياً بتغيير الأس الهيدروجيني **pH** ودرجة الحرارة .

3- أن لا يظهر اللون بسرعة كما يجب أن يكون الكاشف الكيميائي ذاته غير ملون أو أن لا يعطي إمتصاصاً شبيهاً بالمركب الملون .

4- أن يكون التفاعل ذا انتقائية عالية .

5- من المحبذ أن يمتص المحلول الملون بقوة في منطقة الطيف المرئية أفضل من امتصاصه في المنطقة فوق البنفسجية وذلك لأن هناك عدداً كبيراً من المواد التي من المحتمل أن يتداخل امتصاصها في المنطقة فوق البنفسجية .

6- أن يكون الناتج الملون مذاباً في المحلول المائي أو في مذيب عضوي غير ممزوج .

7- أن يتبع الناتج الملون قانون بير وعندئذ يعطي نقعة أعلى من الناتج الملون الذي لا يتبع قانون بير .

المطياف :

يتألف المطياف العادي البسيط Spectrophotometer من مصدر الأشعة Source of radiation والمفرق monochromator وخلية العينة cell of sample والكاشف detector كما هو مبين في الشكل التالي :

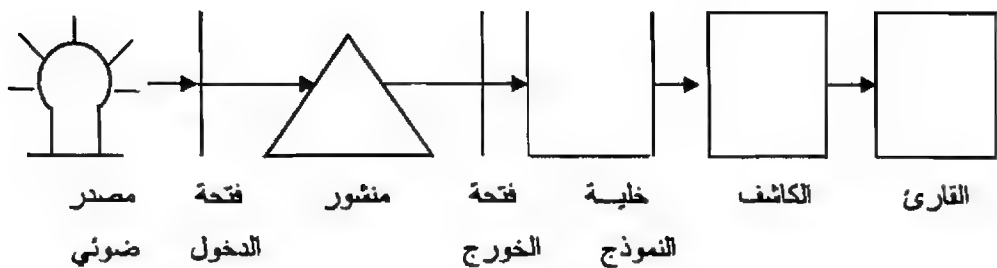


يوضع محلول المادة المراد فحصها (قياس امتصاصها) في طريق الأشعة مع المحلول الذي يحتوي علي جميع المواد المراد قياس تركيزها وتقارن الامتصاصات حيث يكون الفرق بينهما بسبب المادة المراد قياس تركيزها . وهناك نوعان من المطايقات :

1- المطياف ذو الحزمة الضوئية الواحدة :

Single beam Spectrophotometer :

يمكن توضيح الأجزاء الرئيسية التي يتألف منها هذا الجهاز كما بالشكل إذ يمكن استخدام مفرق المنشور prism أو مفرق المحرز grating لتفريق الحزمة الضوئية وتحويلها إلي ضوء أحادي الموجة ، وعند استخدام مرشح filter بدلاً من هذه المفرقات يسمى الجهاز فوتوميتر المرشح نو الخلية الواحدة one cell filter photometer ويعمل هذا الجهاز عند طول موجي محدد لذلك ويستخدم للتقدير الكمي لمركب واحد عند توفر عدد كثير من نماذج مطلوب تحليلها ويجب أن يكون للمصدر الضوئي والكاشف درجة عالية من الاستقرار ، ومن مساوئه أنه يقيس كمية الضوء الكلية المفقودة عند عبوره خلال النموذج بدلاً من قياس الضوء الممتص فقط .

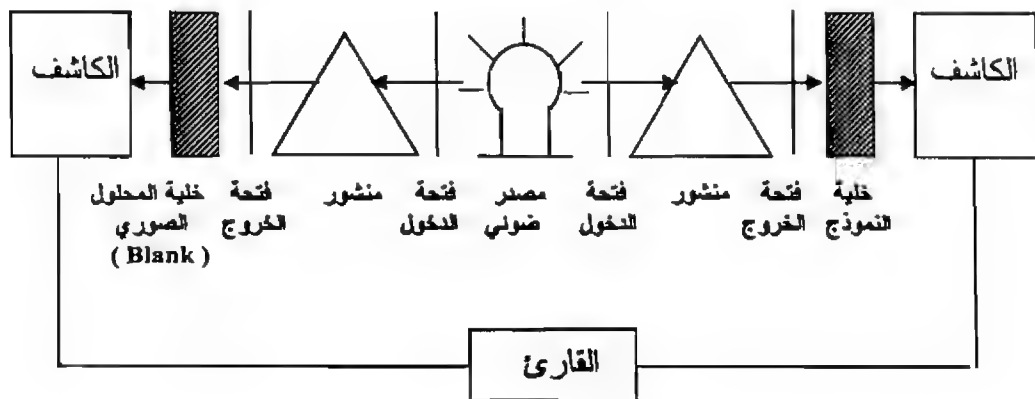


المطياف ذي الحزمة الضوئية الواحدة

2- المطياف ذو الحزمتين الضوئيتين :

Double beam Spectrophotometer :

يوضح الشكل التالي أجزاء المطياف ذي الحزمتين الضوئيتين وعند استخدام مرشح بدلاً من المنشور يسمى حينذاك فلتر فوتوميتر .



المطياف ذي الحزمة الضوئية الواحدة

يتكون الجهاز من مفرقين وكاشفين وخليتين يوضع في أحدهما العينة المراد تقديره وفي الأخرى يوضع المحلول الذي يحوي المواد جميعها عدا العينة (Blank Solution) .

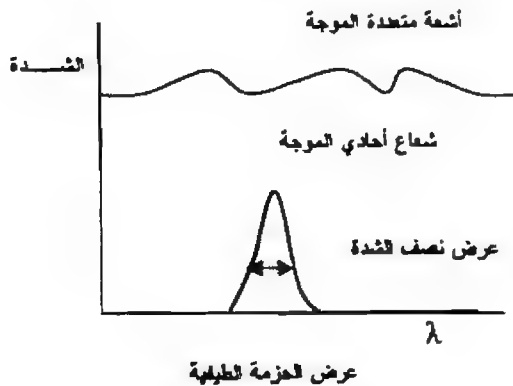
أجزاء المطياف : Components of spectrophotometer :

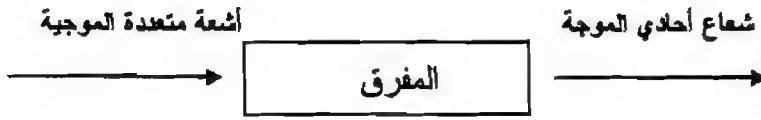
أولاً : مصادر الأشعة : Source of radiation :

إن مصدري الأشعة الأكثر شيوعاً في الاستعمال هما مصباح التتجستن **tungsten lamp** ومصباح التفريغ الهيدروجيني **hydrogen discharge lamp** . أن مصباح التتجستن يشابه في عمله مصباح الضوء الكهربائي العادي إذ يسخن التتجستن الدقيق الكهربائي إلى درجة الحرارة البيضاء **white heat** . ولغرض إبقاء شدة الشعاع المنبعث ثابتة - يجب السيطرة بصورة مضبوطة علي التيار الكهربائي المغذي لهذا المصباح . ويتكون المصباح الهيدروجيني **Hydrogen Lamp** من غاز الهيدروجين تحت ضغط عال نسبياً إذ يتم تفريغ المصباح كهربائياً **electrical discharge** تنتج جزيئات الهيدروجين كهربائياً وتبعث أشعة في المنطقة فوق البنفسجية ويعمل الضغط العالي علي زيادة الاصطدامات بين جزيئات الهيدروجين ، مما يسبب انبعاث طيف مستمر **Continuous spectrum** من قبل الهيدروجين بدلاً من طيف الهيدروجين البسيط .

ثانياً : المفترقات (المونوكروميتر) : Monochromators :

يستخدم المفروق لتفريق أو فصل الأشعة المحتوية علي أطوال موجية متعددة (أشعة متعددة الموجة **polychromatic radiation**) إلى شكل ملائم يحتوي علي طول موجي واحد (شعاع أحادي الموجة **monochromatic radiation**) . ويبين الشكل كيفية تحويل الأشعة متعددة الموجة إلى أشعة أحادية الموجة .





مقارنة بين الشعاع أحادي الموجة والشعاع متعدد الموجة

وهناك ثلاثة أنواع من المفرقات هي :-

1- المرشحات الضوئية : **light filter**

وهي أدوات تستخدم للحصول علي حزمة ضيقة من ناحية الطول الموجي وهناك

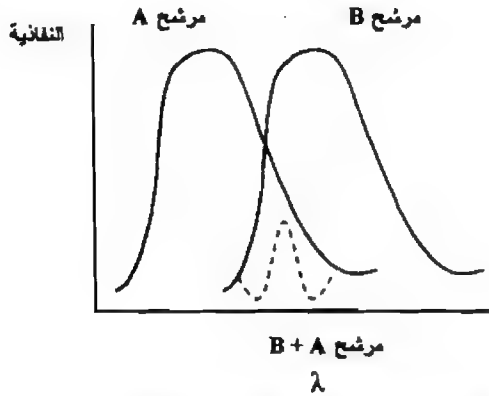
ثلاثة أنواع من هذه المرشحات الضوئية :-

أ - المرشحات الزجاجية : **Glass filter**

تتكون من قطع من الزجاج الملون تمتص أطوال موجية معينة وتتمرر أخرى

ويكون الضوء النافذ من هذه المرشحات محتويًا علي حزمة **Band** عريضة والحصول

علي حزمة ضيقة يجب استعمال أكثر من مرشح واحد كما هو مبين في الشكل



منحنيات التناقص لمرشحات زجاجية لوجدها وبالاحاد

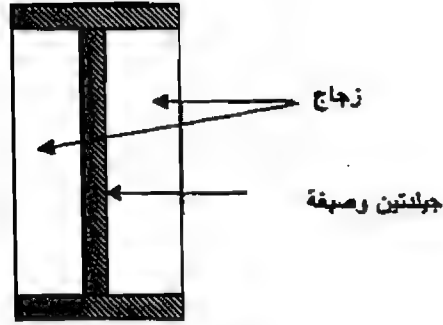
ب - مرشحات راتن : **written filters**

تتكون هذه المرشحات من نقع صبغة عضوية في الجيلاتين لمدة طويلة ووضع

المادة الناتجة والتي تسمى بالفيلم الملون **coloured film** بين صفيحتين زجاجيتين

كما في الشكل التالي . ويكون الضوء النافذ من المرشحات محتويًا علي حزمة صغيرة

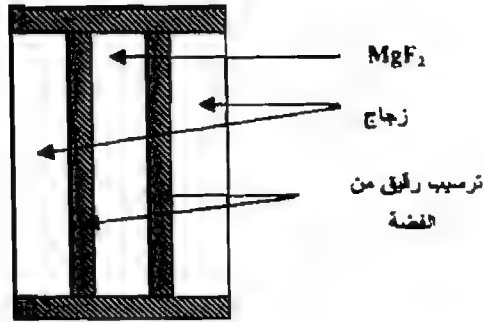
وضيقة .



مرشح راتن (written filter)

ج - المرشحات التداخلية : Interference filters

تتكون هذه المرشحات من طبقة من شفافة من مادة فلوريد المغنسيوم MgF_2 مغطاة بطبقة رقيقة من الفضة كما بالشكل التالي :

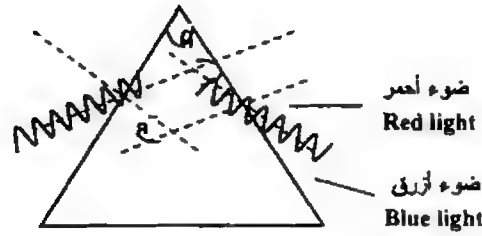


مرشح داخلي (Interference filter)

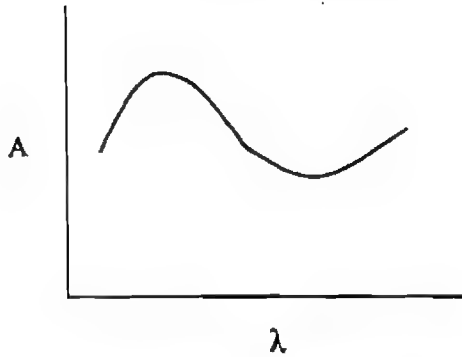
إذ تعكس الفضة نصف الأشعة الساقطة علي السطح تقريبا وتمح للنصف الآخر بالنفوذ ، ينتج هذا النوع من المرشحات حزمة ضوئية ضيقة narrow band ذات شفافية عالية large transmittance .

2- المنشورات : Prisms

إن أكثر الطرق ملائمة في تكوين أشعة ذات طول موجي واحد تتضمن استخدام المنشورات إذ تقوم المنشورات بتفريق الضوء الأبيض إلي مكونات عن طريق الإنكسارات **refraction's** لاحظ الشكل التالي :



انكسار الشعاع في المنشور



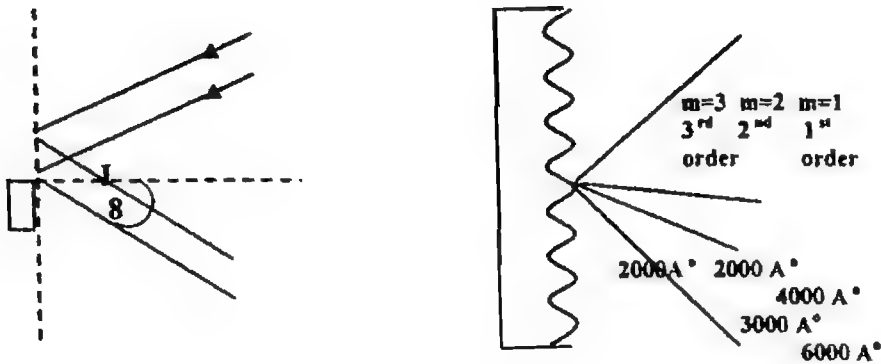
تغير معامل الانكسار مع طول الموجة

ويعتمد تفريق الأطوال الموجية في المنشور علي التغير في معامل انكسار مادة المنشور بدلالة طول الموجة . والمواد المناسبة لصنع هذه المنشورات هي الزجاج أو الكوارتز **quartz** أو السيلكا **fused silica** وللزجاج قدرة عالية علي تفريق الضوء أكثر من الكوارتز والسيلكا ولكنه ليس نفاذاً **not transparent** للأشعة فوق بنفسجية بين 350 إلى 200 نانوميتر وذلك لأن الزجاج يمتص الأشعة بشدة عند هذه الأطوال الموجية ، كما تستخدم منشورات الكوارتز التي تكون شفافة في حدود الأشعة فوق البنفسجية بصورة شاملة في أجهزة الأطياف الأشعة فوق البنفسجية وتكون

المنشورات السيلكا - نوعاً ما - أكثر شفافية في منطقة الأطوال الموجية القصيرة من الكوارتز .

3- المحرز : Grating

لقد أصبح هذا النوع من المفرقات في السنين الأخيرة أكثر المفرقات ملائمة وهو عبارة عن أداة تستخدم للحصول على الأطياف . ويتكون المحرز من لوح زجاجي أو معدني مصقول يحفر على سطحه عدداً كبيراً من الأخاديد أحادية مستقيمة ومتوازية كما هو مبين في الشكل التالي :-



وبلاحظ أن الضوء الساقط على كل حزمة ينحرف أو ينثنت في مدي زوايا معينة ، وكلما زاد عدد الأخاديد زادت قدرة المحرز على تفريق أشعة ذات أطوال موجية قصيرة .

ثلاثاً : الكواشف : Dectors

يعمل الكاشف على قياس شدة الشعاع الساقط عليه إذ يعمل على تحويل الطاقة الإشعاعية إلى طاقة كهربائية يمكن قياسها بأجهزة كهربائية وتكون كمية الطاقة المتكونة - عادة - قليلة ومن الضروري تكبيرها ويجب أن تكون الإشارة **signal** الناتجة من الكاشف مستقرة ومشييرة إلى شدة الشعاع الساقط عليه .

أنواع الكواشف : Types of Detectors

أولاً : الأنبوب الكهروضوئي : Photo tube

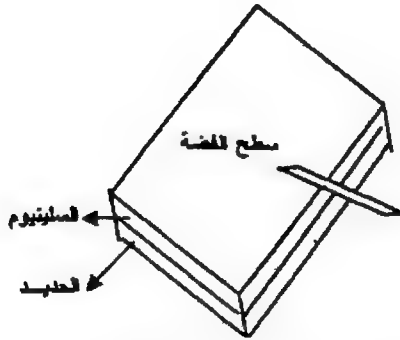
يحتوي الأنبوب الكهروضوئي علي قطب سالب (كاثود Cathod) مغطي بطبقة حساسة للضوء مثل سبيكة البريليوم - النحاس أو السيزيوم - الأنتيمون إضافة إلي القطب الموجب (أنود anode) والذي يكون علي شكل سلك يقابل سطح الكاثود . هذين القطبين داخل زجاجي مغلق ومفرغ من الهواء كما في الشكل التالي

وعند سقوط الأشعة علي سطح القطب السالب (الكاثود) تتحرر الإلكترونات وتتجذب وتتجمع علي القطب الموجب (الأنود) الذي يحفظ عند جهد موجب بواسطة مجهز الطاقة (power supply) ويعتبر التيار المتكون بين الكاثود والأنود مقياساً لشدة الشعاع علي الكاشف .

ثانياً : خلية الطبقة الحاجزة : Barrier layer cell

يبين الشكل التالي خلية الطبقة الحاجزة التي تتألف من طبقتين لفلزين جيدي التوصيل للكهربائية أحدهما شفافة للضوء ويفصل بينهما مادة شبه موصلة وحساسة للضوء . مثل صفيحة صغيرة من الحديد تغطي بالسلينيوم (شبه موصل) وهذا يطلي

بطبقة رقيقة من الفضة جيدة التوصيل وشفافة للضوء . وعند سقوط أية أشعة علي هذا السطح تتحرر إلكترونات من السطح الداخلي interface لطبقة السيلينيوم - الفضة بحيث يبدو تكوين حد فاصل أو حاجز barrier بين طبقة السيلينيوم والحديد الذي يمنع انسياب الإلكترونات إلي طبقة الحديد ولهذا فإن الإلكترونات سوف تتجمع علي طبقة الفضة . أو تجمع الإلكترونات علي طبقة الفضة تولد فرق جهد كهربائي بين سطح الفضة وقاعدة الخلية ويكون الجهد المتكون هذا مقياساً لشدة الشعاع الساقط علي الخلية .



Barrier layer cell خلية الطبقة الحاجزة

ثالثاً : خلايا العينة : Sample cells

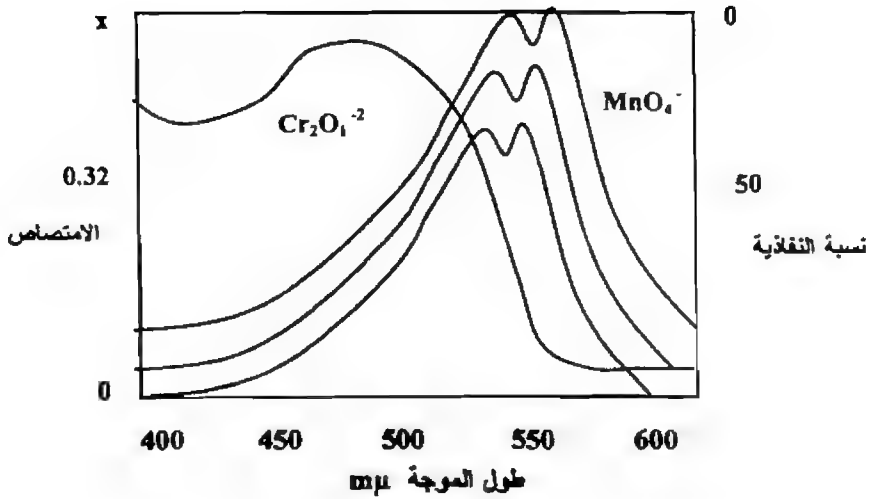
يجب أن تكون الخلايا المستخدمة لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية شفافة للأشعة فوق البنفسجية . أن أكثر المواد شيوعاً في الاستعمال هي الكوارتز والسليكا إذ أنها متوفرة ، ويجب أن تكون خلية المرجع reference cell مكافئة ومشابهة تماماً لخلية العينة .

التحليل بواسطة المطياف : Analysis by spectrophotometry

أ - التحليل النوعي : Qualitative Analyses

أن أحد تطبيقات المطياف المهمة هو تشخيص المواد عن طريق الامتصاص ، ويعتبر هذا مهماً وخاصة في تشخيص المركبات العضوية . ففي حالة فصل مركب ما

ولتشخيصه في حالته النقية ، يحضر طيف امتصاص أو منحني وذلك برسم الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذية (% T) مقابل طول موجة الطاقة الإشعاعية النافذة من خلال العينة ويسهل المطياف المجهز بأداة تسجيل recorder أتماتيكية هذه الطريقة . ويوضح الشكل التالي طيف امتصاص لأيونين لا عضويين هما الدايكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) والبيرمنجنات (MnO_4^-) ولا يعطي أيون الدايكرومات قمة أو ذروة peak كما هو معتاد بل له مذي واسع ذو امتصاص عال بين 420 و 450 نانوميتراً ويعطي أيون البيرمنجنات قمتين صغيرتين في أعلى الامتصاص الواسع بين 500 و 550 نانوميتراً . أن شكل البيرمنجنات الصحيح هو بين 450 و 475 نانوميتراً .



منحنيات طبق الامتصاص المثالي لثلاثة تراكيز مختلفة من البيرمنجنات وتركيز واحد للدايكرومات

ولقد وجد أن المطياف في المنطقة فوق البنفسجية بين 200 و 400 نانوميتر مفيد جداً في تشخيص أصناف عديدة من المواد كالمركبات العضوية الأروماتية وغيرها وذلك عن طريق مقارنة أطيف المواد المجهولة مع المواد المعروفة فتوافق الأطياف يؤيد تماثل المواد .

ب (التحليل الكمي : Quantitative analysis

تكون الخطوة الأولى في التحليل الكمي للعينه هي تحديد طول الموجة ، بواسطة المطياف ، التي يقاس عندها امتصاص طاقة الشعاع وذلك عن طريق قياس امتصاص العينه عن الأطوال الموجية المختلفة يجب أن يتم اختيار طول الموجة عن أعلى امتصاص تظهره المادة المراد قياسها **maximum absorption** ، ولغرض تحديد طول الموجة هذه يقاس الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذ (% T) في المحلول عند أطوال موجية متعددة ومختلفة لمدي واسع ومن ثم يرسم الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذ مقابل طول الموجة . وعندما يكون امتصاص محلول المجهول هو A_1 وامتصاص المحلول القياسي هو A_2 فإن :

$$A_1 = a_1 b_1 c_1$$

$$A_2 = a_2 b_2 c_2$$

ولهذا فإن :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_2 c_2}$$

بما أن $a_2 = a_1$ (للمركب نفسه في نفس المذيب) وإن $b_2 = b_1$ (تستخدم الخلية نفسها لكل من القياسيين ، وهي عادة ذات سمك 1 سم) فإن :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

ج (قانون بيير : Bear's Law

يمكن حساب تركيز المحلول الممتص باستخدام قانون بيير بشرط ، أن يكون معامل الامتصاص المولاري للجسيم الممتص معلوماً .

د) طريقة المعاير : Calibration

في هذه الطريقة تحضر مجموعة من المحاليل القياسية المحتوية علي تراكيز مختلفة ومعلومة من الجسيم الممتص وتقاس امتصاصات هذه المحاليل ثم يرسم الامتصاص مقابل التركيز . يعامل المجهول بالطريقة نفسها تماماً ثم يقاس امتصاصه ويقدر تركيزه من المعيار .

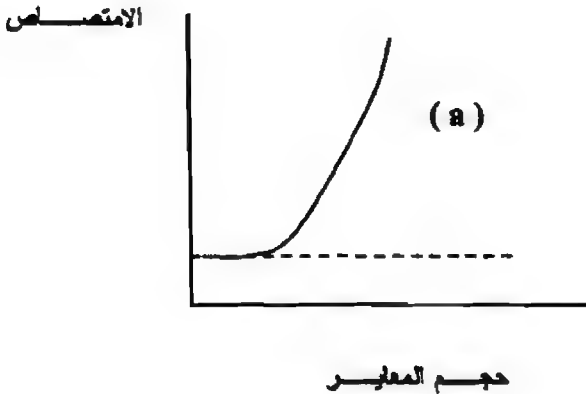
المعايرات الفوتومترية : Photometric Titrations

يمكن استخدام الاختلاف الحادث في الامتصاص لمتتبع التغير في تركيز المركب الذي يمتص الضوء أثناء المعايرة ويتناسب الامتصاص خطياً مع تركيز المركب

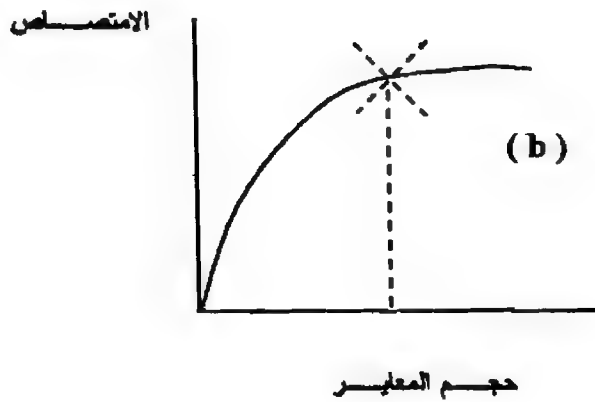
الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايرات الفوتومترية :

Possible shapes of photometric titration curve :

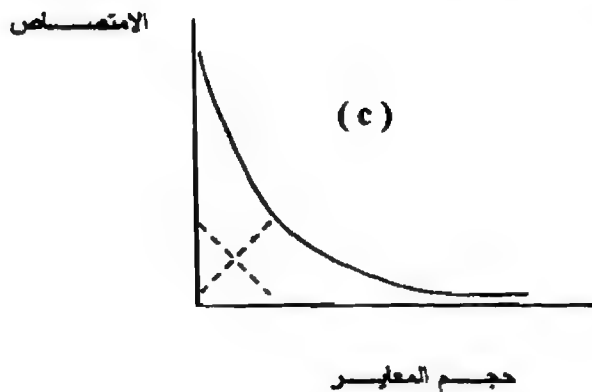
- 1- المعايرات الفوتومترية التي يكون فيها المعاير - لوحد - يمتص الضوء كما في الشكل (a) وكمثال علي ذلك معايرة الزرنيخ (III) مع البرومين إذ يقاس الامتصاص عند طول موجة امتصاص البروم (Br_2)



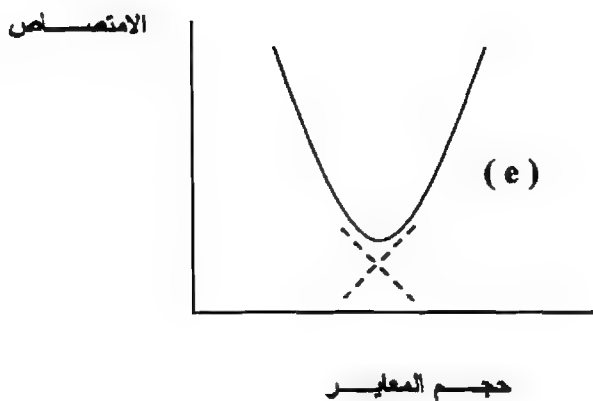
2- المعايرات الفوتومترية التي يكون فيها ناتج التفاعل يمتص الضوء (الشكل b) في طول موجي محدد ولا تمتص المواد الأخرى وكمثال علي ذلك معايرة النحاس (II) مع EDTA



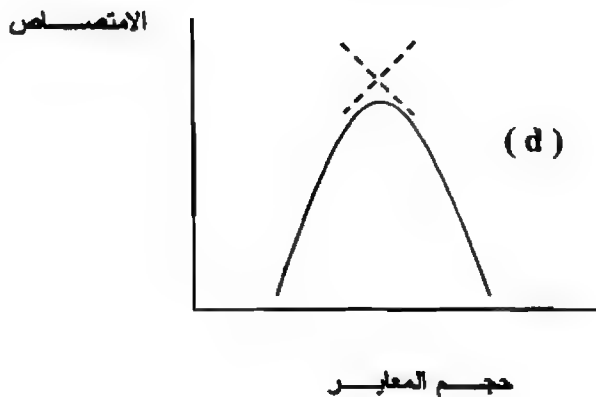
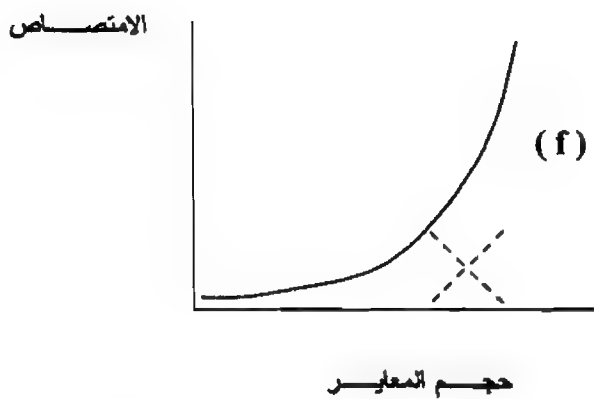
3- يمكن الحصول علي الشكل (C) عندما تتحول المادة المحللة إلي ناتج لا يمتص الضوء وكمثال علي ذلك معايرة الباريتوليدين في البيوتانول مع حامض البيركلوريك **Percchloric acid** عند طول الموجة 290 نانوميتر .



4- يمكن الحصول علي شكل مشابه إلي (e) ، عندما تتحول المادة المحللة الملونة إلي ناتج غير ملون باستخدام معير ملور وكمثال علي ذلك عملية إضافة البروم إلي الدااي ستف الأحمر **bromination dystuff**



5- أما الشكلان (d) و (f) فإنهما يمثلان الإضافة المتتابعة للعضيدات **ligands** لتكوين معقدين متتاليين لهما امتصاصات مختلفة .



" الأسئلة "

- 1- اشرح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي ؟
- 2- تكلم بالتفصيل عن امتصاص وانبعث الأشعة الكهرومغناطيسية ؟
- 3- استنتج القوانين التالية :
 - أ - قانون لامبرت
 - ب - قانون بير
- 4- " هناك علاقة بين الطيف والتركيز " اشرح هذه العبارة شرحاً وافياً من خلال الرسوم التوضيحية .
- 5- عذ رسم العلاقة بين التركيز والامتصاص نحصل علي منحني . وضح ذلك بالشرح والتحليل .
- 6- أشرح بالتفصيل كل من :
 - أ - المطياف ذو الحزمة الضوئية الواحدة .
 - ب - المطياف ذو الحزمتين الضوئيتين .
- 7- أكتب مذكرات مختصرة عن :
 - أ - المرشحات الضوئية
 - ب - المفترقات
 - ج - الكواشف
- 8- بين بالرسم الفرق بين الأنبوب الكهروضوئي وخلية الطبقة الحاجزة ؟
- 9 - اشرح شرحاً وافياً التحليل بواسطة المطياف ؟
- 10- وضح بالشرح والرسم الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايرة الفوتومترية .

الباب العاشر

طرق التحليل الجهدية

الباب العاشر

" طرق التحليل الجهدية "

Potentiometric Methods of Analysis

عند وضع قضيب لفلز ما في محلول لأحد أملاحه الذائبة ، فإن كلاً من الفلز والمحلول يحتوي علي أيونات هذا الفلز ، إلا أن فعالية هذه الأيونات تختلف في الفلز عنها في المحلول ؛ مما يؤدي بهذا النظام إلي محاولة الوصول إلي حالة أتزان عند نقاط التماس يتأين ذرات الفلز (M) كما يلي :



ويلاحظ أن فقدان الأيونات الموجبة من الفلز يترك خلفه زيادة من الإلكترونات علي سطح الفلز وهي تحاول تقسيم نفسها مقابل الأيونات الموجبة في المحلول ، فينشأ عنه ما يعرف بالطبقة الكهربائية المزدوجة . ونظراً لوجود قوي تتأفر بين الشحنات المتشابهة وقوي تجاذب بين الشحنات المختلفة فإن هذا يؤدي إلي انتشار الأيونات الموجبة بين الأيونات السالبة ، خلال المحلول بأكمله لمحاولة الحصول إلي حالة الأتزان ، مع ملاحظة أن سطح الفلز سالب الشحنة في حين أن المحلول المجاور له - تماماً - موجب الشحنة ؛ مما ينتج عنه فرق في الجهد لا يمكن معرفة قيمته المطلقة ، وتعتمد كافة الطرق العملية المستخدمة لقياس فرق الجهد علي وجوب وجود منطقة تماس أخري لفلز مع محلوله ، واستكمال الدائرة الكهربائية ، التي تحتوي علي جهاز خاص لقياس فرق الجهد .

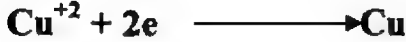
الخلية الجلفانية : Galvanic Cell

إن فكرة الخلية الجلفانية هي عبارة عن انتقال للإلكترونات من العامل المختزل الي العامل المؤكسد . فمثلاً التفاعل بين الخارصين ومحلول كبريتات النحاس ، يتم بنقل زوج من الإلكترونات من الخارصين إلي النحاس كما يلي :

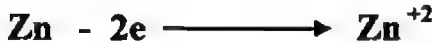


ويمكن تقسيم هذا التفاعل إلى زوج من أنصاف تفاعل الأكسدة والاختزال :

تفاعل اختزال :



تفاعل أكسدة :

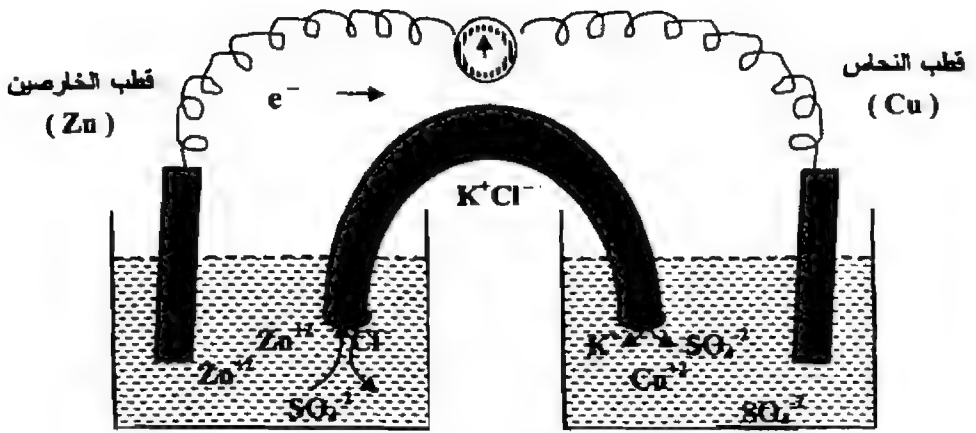


ولو فرضنا أن أنصاف التفاعل تحدث في أقسام منفصلة ، وأن الإلكترونات ملتزمة بالمريان في سلك معدني نحصل على تيار كهربائي من خلية كهروكيميائية . ويعرف هذا النوع من الخلايا بالخلية الجلفانية " الفولتية " وتتكون من :

1- نصفى خلية : يحتوي كل منها على قضيب من المعدن مغموس في محلول لأحد أملاحه الذائبة ، ويعمل المعدن كقطب ، والمحلول كوسط .

2- قنطرة ملحية مملوءة بمحلول مركز من كلوريد البوتاسيوم KCl أو نترات البوتاسيوم KNO₃ في الجيلاتين ويسمح بالهجرة الأيونية عبر القنطرة إلى نصفى الخلية ؛ للحفاظ على التعادل الكهربائي حول الأقطاب ، ولا يسمح للمحلولين باختلاط بحرية " كي لا يحدث تفاعل مباشر بين Cu^{+2} و Zn ، ومن ثم لا يحدث سريان الكتروني " .

3- سلك معدني يصل الأقطاب بجهاز مقياس الجهد " فولتمتر " .



خلية جلفانية

ويسمى القطب الذي تحدث عنده الأكسدة بالكاثود ، والقطب الذي يحدث عنده الاختزال بالأنود ، وفي هذه الخلية يمثل الخارصين الكاثود . فعندما تترك أيونات الخارصين (Zn^{+2}) قضيب الخارصين ، وتدخل المحلول فإنها تترك خلفها الإلكترونات ، ويصبح قطب الخارصين سالب الشحنة . والأنود فهو قضيب النحاس الذي تتجذب إليه أيونات النحاس (Cu^{+2}) ؛ وبذلك يصبح موجب الشحنة ، وتمثل هذه الخلية علي النحو التالي :



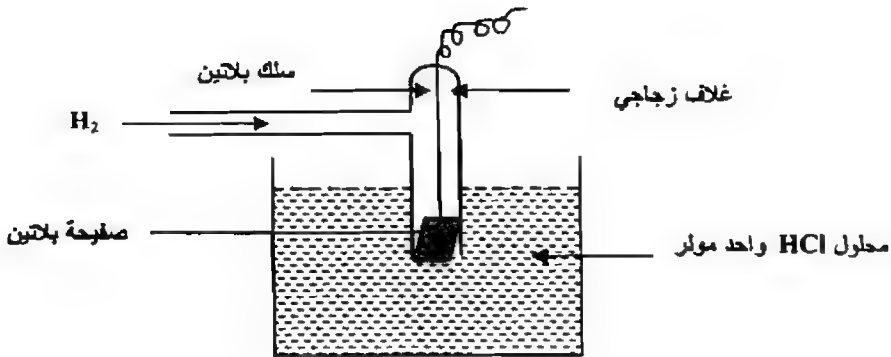
حيث يستخدم خط عمودي واحد يمثل الاتصال بين القطب والمحلول الالكتروليتي وخطان عموديان ليمثلا القنطرة الملحية التي تصل المحلولين ، والقطب الموجب " الأنود " علي اليمين ، أما القطب السالب " الكاثود " فعلي اليسار .

ونتيجة لاختلاف فرق الجهد عند سطحي التماس في نصفي الخلية تجبر الالكترونات علي السريان من القطب السالب خلال السلك المعدني إلي القطب الموجب . وتسمى القوة التي تدفع بها الالكترونات خلال السلك بالقوة الدافعة الكهربائية .

Electromotive force . (e.m.f) ووحدتها الفولت ، أما في حالة الخلية الجلفانية فإنها تسمى بجهد الخلية **Cell potential** ويرمز له بالرمز (**E_{cell}**) . وتعتمد قيمته علي عوامل عدة منها : تركيز الأيونات في الخلية أو الضغوط الجزئية لأية غازات تتضمنها تفاعلات الخلية ودرجة الحرارة . وعندما تكون درجة الحرارة 25 ° م وتركيز الأيونات 1M والضغوط الجزئية ضغطاً جويّاً واحداً فإن جهد الخلية المقاس يسمى بجهد الخلية القياسي ويرمز له بالرمز **E⁰_(cell)** .

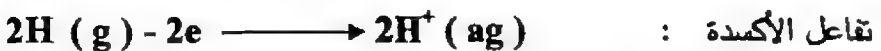
قطب الهيدروجين القياسي : Standard Hydrogen Electrode

يتكون قطب الهيدروجين من صفيحة رقيقة من البلاتين مغطاة بطبقة من البلاتين المجزأ تجزئة دقيقة لتعمل كعامل مساعد متصلة بسلك بلاتيني ومحاطة بغلاف زجاجي يمرر خلاله الهيدروجين تحت ضغط جوي واحد ، ودرجة حرارة 25 ° م وتغمر في محلول من حامض الهيدروكلوريك تركيزه واحد مولاري . كما في الشكل التالي :

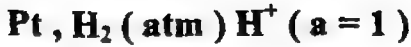


قطب الهيدروجين

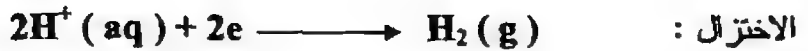
والتفاعل النصفى هو :



ويمكن تمثيل هذا القطب علي النحو التالي :



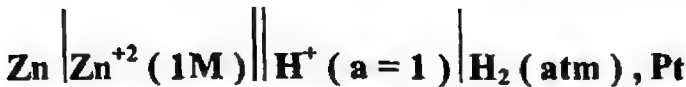
وعند وصل قطب الهيدروجين مع نصف خلية آخر عند الظروف القياسية فإن الجهد المقاس (E°_{cell}) هو جهد الاختزال القياسي (E°) للقطب الآخر وأنصاف الخلايا التي تؤدي إلى اختزال أيونات الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين " أي لها القدرة على دفع الإلكترونات في الدائرة الكهربائية أكثر من الهيدروجين " هي القطب السالب في الخلية ، مثل نصف خلية الخارصين .



والتفاعل الكلي للخلية هو :



وتمثل الخلية في هذه الحالة :



وكقاعدة عامة لحساب فرق الجهد الكلي للخلية نطرح جهد القطب الأيسر من جهد القطب الأيمن ، مع مراعاة أن الناتج يجب أن يكون مقداراً موجباً لتمثل سير الإلكترونات في الاتجاه التلقائي .

$$E^\circ (\text{cell}) = E^\circ (\text{right}) - E^\circ (\text{left})$$

وقد وجد بالتجربة أن جهد الخلية أعلاه ($E^\circ (\text{cell}) = 0.76$) فولتاً ولذلك :

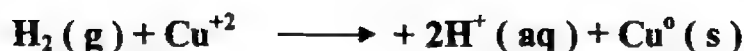
$$0.76 = E^\circ \text{H}_2 - E^\circ \text{Zn} = 0.0 - E^\circ \text{Zn}$$

$$\therefore E^\circ_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ فولتاً}$$

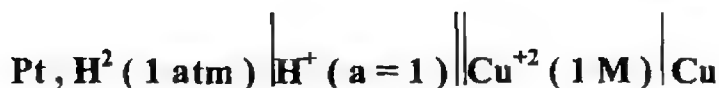
أما أنصاف الخلايا التي تؤدي إلى أكسدة قطب الهيدروجين " أي أن قطب الهيدروجين يدفع الإلكترونات في الدائرة الكهربائية " مثل نصف خلية النحاس فإن جهدها مقدار موجب ، والتفاعلات التي تحدث في الخلية هي :



والتفاعل الكلي للخلية هو :



وتمثل الخلية في هذه الحالة :



$$E^\circ (\text{cell}) = E^\circ \text{Cu} - E^\circ \text{H}_2 = E^\circ \text{Cu} - 0.0$$

وقد وجد بالتجربة أن : $E^\circ (\text{cell}) = 0.34$ فولتاً

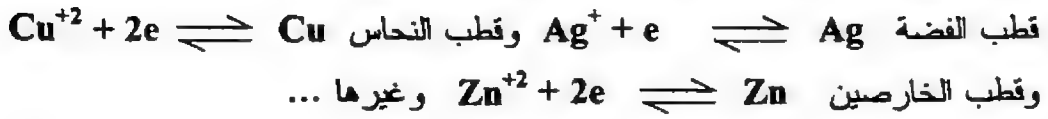
ومنه نستنتج أن : $E^\circ \text{Cu} = 0.34^+$ فولتاً

أنواع الأقطاب : Types of Electrodes

يقصد بالقطب هنا تفاعل نصف الخلية الكهروكيميائية ويشمل القطب نفسه ، والمواد المرتبطة به لتكون نصف خلية . وتتخذ الأقطاب أشكالاً مختلفة وفقاً لنوع التفاعل الذي يتم فيها . ومن أكثر الأقطاب استخداماً الأنواع التالية :

أولاً : أقطاب الفلزات وأيوناتها :

ويتكون القطب من قضيب أو صفيحة من الفلز مغموسة في محلول يحتوي أيونات ذلك الفلز . وهو شائع الاستخدام ومن أمثلته :



ويمثل بشكل عام $M | M^{+n}$ وتشارك مادة القطب في التفاعل الكيميائي ولذلك لا يصلح للفلزات النشطة التي تتفاعل مع الماء ، مثل الصوديوم والبوتاسيوم وغيرها . وفي مثل هذه الحالات يستخدم مملغم للفلز مع الزئبق ، وتسمى هذه الأقطاب بالأقطاب المملغمة .

ويستخدم فيها الفلز مذاباً في الزئبق ، ثم يغمر في محلول يحتوي علي أيونات الفلز ، ويستعان بسلك من البلاتين ؛ لتوصيل الالكترونات بالدائرة الخارجية ويكون التفاعل مماثلاً تماماً لتفاعل قطب الفلز وأيون الفلز . ومن أمثلته قطب مملغم الصوديوم .

ثانياً : الأقطاب الغازية :

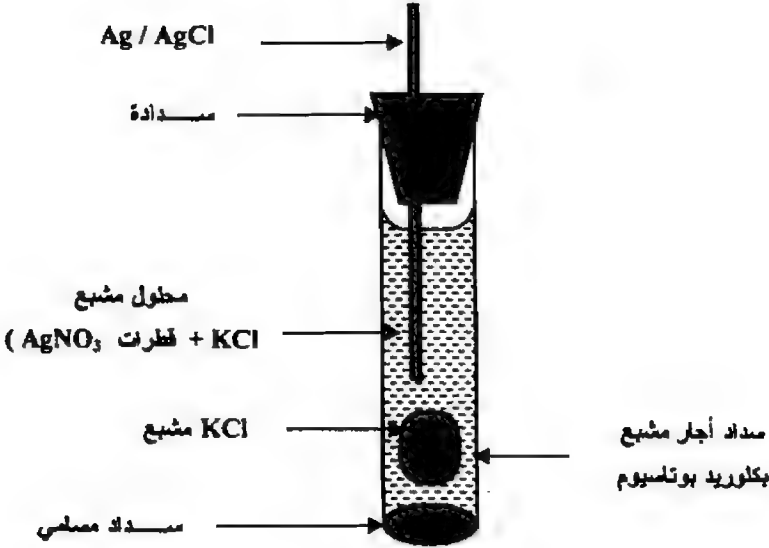
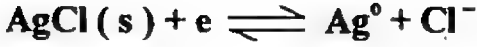
يتم فيها دفع غاز ليشارك في تفاعل نصف الخلية علي سطح قطب معدني خامل ، مثل : البلاتين ، أو الذهب المغموس في محلول يحتوي علي أيونات ذلك الغاز ، ومن أشهرها وأكثرها استخداماً قطب الهيدروجين ، ويستخدم نفس الترتيب في حالة الغازات الأخرى كما هي الحال في الكلور والذي يمثل علي النحو التالي :



ثالثاً : أقطاب فلز وأحد أملاحه عديمة الذوبان :

ويتكون القطب من فلز مغطى بطبقة دقيقة من أحد أملاحه عديمة الذوبان ، ومغموس في محلول يحتوي علي أنيون الملح ، مثل قطب الفضة - كلوريد الفضة
 $\text{Ag} , \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ كما بالشكل التالي :

والتفاعل الذي يحدث هو :

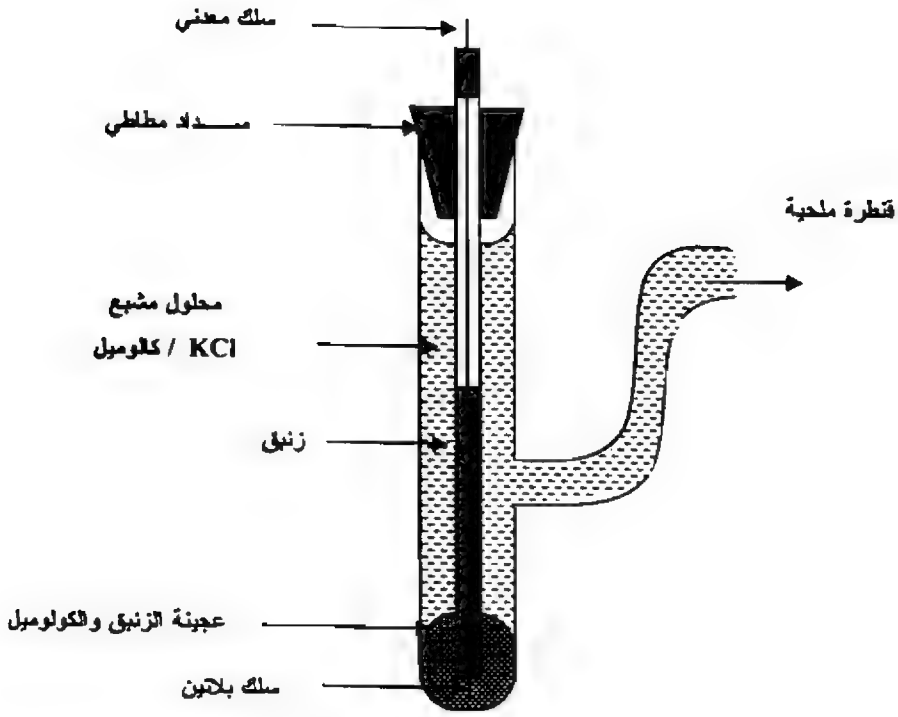


قطب فضة كلوريد فضة

وأكثر الأقطاب أنتشاراً واستخدماً من هذا النوع هو قطب الكولوميل (Colomel electrode) والموضح في الشكل ويتكون من الجزء الداخلي ، ويحتوي علي عجبن من الزئبق وكلوريد الزئبقوز " المسمي بالكالوميل " في تماس مع محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الزئبقوز ، وبه سلك من البلاتين ، للتوصيل بالدائرة الخارجية كما يوجد اتصال خيطي بين الجزء الداخلي والأنبوب الخارجي ، والتي تحتوي علي محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم وبلوراته . وجهد هذا القطب المشبع 0.244 فولتاً ، والتفاعل الذي يحدث هو :



ونظراً لسهولة تحضيره ، وثبات جهده فقد استخدم كقطب قياسي

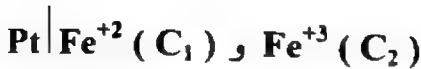


قطب الكالوميل المشبع

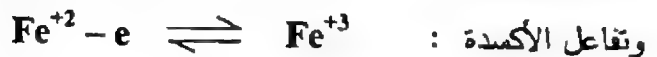
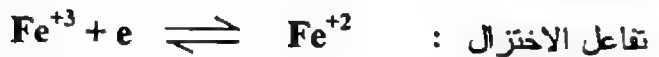
رابعاً : أقطاب الأكسدة والاختزال :

هي الأقطاب التي تتكون من وضع قطب خامل في محلول يحتوي علي حالتي أكسدة لمادة ما مثل :

صفحة رقيقة من البلاتين مغمورة في محلول يحتوي علي أيونات حديدوز وحديديك ، ويعبر عن نصف الخلية هذه بالرمز :



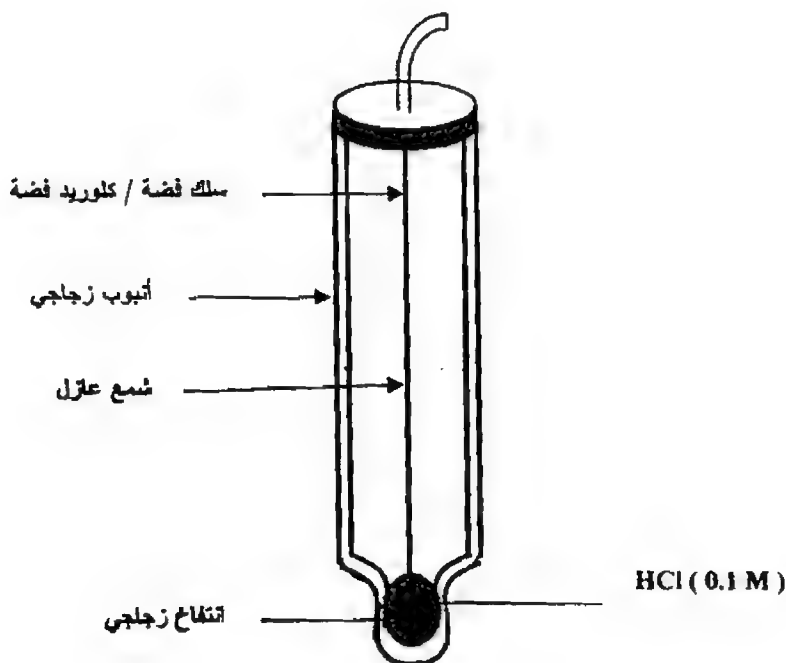
حيث C_1 ، C_2 تمثلان تركيز الحديدوز والحديديك علي التوالي . والتفاعلات التي تحدث هي



ويمكن استخدام هذا النوع من الأقطاب مع حالات أكسدة واختزال لفلزات أخرى ،
للمركبات العضوية - أيضاً - كما في نظام الكينون والهيدروكينون .

خامساً : الأقطاب الانتقائية للأيون : Ion – Selective Electrodes :

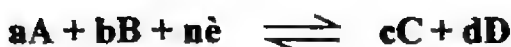
يعتبر القطب الزجاجي (Glass electrode) من أكثر الأقطاب الانتقائية استخداماً في التحليل الكيميائي . ويتكون القطب الزجاجي من أنبوب زجاجي ذي جدار سميك قطره يتراوح ما بين 0.1 و 1 سم ، وينتهي أحد طرفيه بانتفاخ يتكون من غشاء رقيق من نوع خاص من الزجاج (SiO_2 % 72 و Na_2O % 22 و CaO % 6) وبداخله محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه أو عياره مشبع بكلوريد الفضة ، ومقل بسداد محكم يخترقه سلك من الفضة المغطى بطبقة من كلوريد الفضة متصل بسلك معدني للدائرة الخارجية كما هو مبين بالشكل التالي :



قطب زجاجي

وجهد هذا القطب حساس جداً للمحاليل المحتوية على أيونات الهيدرونيوم ، ويستفاد منه في تحديد الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة . ومن الجدير بالذكر أنه بتغيير تركيب الغشاء الزجاجي يصبح قطب الزجاج انتقائياً لأيونات أخرى كأيونات : NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ :

تأثير التركيز على جهد الخلية - معادلة نرنست : (Nernst - Equation)
لنفترض أن تفاعل الخلية :



وجد نرنست أن جهد الخلية الفعلي (E) لهذا التفاعل يعطي بالمعادلة :

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

حيث :

E° جهد الاختزال القياسي للخلية " فولت " ، T درجة الحرارة المطلقة التي يتم عندها التفاعل ، n عدد الإلكترونات الداخلية في التفاعل المتزن . F الفرداي ≈ 96500 كولوم ، R ثابت الغازات = 8.314 فولت . كولوم مول⁻¹ . درجة مطلقة⁻¹ وقيمة

$$\frac{2.303 RT}{F} \text{ عند درجة } 25^{\circ} \text{ م} = 0.059 .$$

كما نلاحظ أن المقدار $\text{Keq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ هو ثابت الاتزان للتفاعل .

ويمكن كتابة معادلة نرنست على النحو التالي :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \text{Keq} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{\text{Keq}}$$

وهذه المعادلة تستخدم في حساب فرق الجهد للخلية عند تركيزات مختلفة مثلاً :
 لنفترض أن تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة عن التفاعل هي الوحدة

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{0.059}{n} \log [1] = E^{\circ}_{\text{cell}}$$

تستخدم هذه المعادلة في حساب فرق الجهد لنصف الخلية عند تركيزات مختلفة
 للأيونات التي يشملها التفاعل .

مثلاً تتكون نصف خلية من صفيحة من الخارصين مغمورة في محلول كبريتات
 الخارصين ويمكن أن نوضح العلاقة بين جهد نصف الخلية وتركيز أيونات الخارصين
 كما يلي :

تفاعل الاختزال لنصف خلية الخارصين هو :



وبتطبيق معادلة نرنست علي هذا التفاعل عند 25 °م نحصل علي :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Zn}_{(s)}]}$$

ونظراً لأن فعالية المواد الصلبة تساوي الوحدة فيصبح جهد نصف الخلية دالة في
 التركيز أي :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \log [\text{Zn}^{+2}]$$

ويلاحظ أن عندما يكون تركيز أيونات الخارصين مساوياً للوحدة فإن المعادلة تصبح :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}$$

وهو جهد الاختزال القياسي لقطب الخارصين معروف سابقاً .

خلية التركيز : Concentration Cell

لقد تبين أن جهد الاختزال لقطب ما يعتمد علي تركيز الأيونات في المحلول ، ويزداد بزيادة التركيز ، وعند وصل مثل هذه الأقطاب في دائرة كهربائية نجد أن هناك فرقاً في الجهد يؤدي إلي سريان الالكترونات من نصف الخلية الأقل تركيزاً إلي النصف الأكثر تركيزاً ، حتى يتساوى تركيز الأيونات في محلول أنصاف الخلية . وتعرف مثل هذه الخلية بخلية التركيز .

التفاعل في نصف الخلية الأكثر تركيزاً (اختزال)



التفاعل في نصف الخلية الأقل تركيزاً (أكسدة)



جهد الخلية = جهد اختزال القطب الموجب - جهد اختزال القطب السالب .

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{conc.}} - E_{\text{dil}}$$

وبتطبيق معادلة نرنست :

$$E_{\text{conc.}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2} \text{ conc.}]$$

$$E_{\text{dil}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2} \text{ dil}]$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{conc.}} - E_{\text{dil}}$$

$$= \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2} \text{ conc.}] - 0.059 \log [\text{Zn}^{+2} \text{ dil}]$$

$$= \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{+2} conc.]}{[Zn^{+2} dil.]}$$

ويمكن تعميم النتيجة واستنتاج صيغة عامة لحساب جهد خلية التركيز لفلز ما مغموس في أحد أملاحه الذائبة علي النحو التالي :

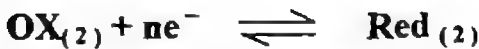
$$E_{cell} = \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{+n}] conc.}{[M^{+n}] dil.}$$

العلاقة بين الجهد القياسي (E^0) وثابت الاتزان (K_{eq}) :

يمكن استنتاج العلاقة بين الجهد القياسي (E^0) وثابت الاتزان (K_{eq}) علي أساس معادلة التأكسد والاختزال العامة التالية :



وتفيد هذه المعادلة أن المتفاعل الأول في حالة تأكسده ($OX_{(1)}$) يتفاعل مع الحالة المختزلة للمتفاعل الثاني ($Red_{(2)}$) ليعطي الحالة المختزلة للمتفاعل الأول ($Red_{(1)}$) والحالة المؤكسدة للمتفاعل الثاني ($OX_{(2)}$) وتفاعلا نصفي الخلية هما :



وبتطبيق معادلة نرنست علي تفاعلات أنصاف الخلية عند 25 ° م

$$E_{(1)} = E^0_{(1)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(1)}]}{[Red_{(1)}]}$$

$$E_{(2)} = E^{\circ}_{(2)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)}]}$$

وفي تفاعلات الأكسدة والاختزال فإن الاتزان الكيميائي يصحبه اتزان كهربائي ؛ أي أن جهد نصف خلية التأكسد يساوي جهد نصف خلية الاختزال .

$$E_{(1)} = E_{(2)}$$

$$E^{\circ}_{(1)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(1)}]}{[Red_{(1)}]} = E^{\circ}_{(2)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)}]}$$

وبإعادة الترتيب نحصل علي :

$$E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)} = \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)}]} \cdot \frac{[Red_{(1)}]}{[OX_{(1)}]}$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت الاتزان يعطي بالعلاقة .

$$K_{eq} = \frac{[OX_{(2)}] [Red_{(1)}]}{[Red_{(2)}] [OX_{(1)}]}$$

وبالتعويض في المعادلة نحصل علي :

$$E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)} = \frac{0.059}{n} \log K_{eq} .$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة علماً بأن $0.059 = \frac{2.303 RT}{F}$ عند 25°C ؛ وبالحل ؛

لإيجاد قيمة K_{eq} نحصل علي

$$\text{Log } K_{eq} = \frac{2.303 RT}{F} (E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)})$$

$$\text{Log } K_{eq} = \frac{nF E^{\circ} \text{ cell}}{2.303 RT}$$

أو

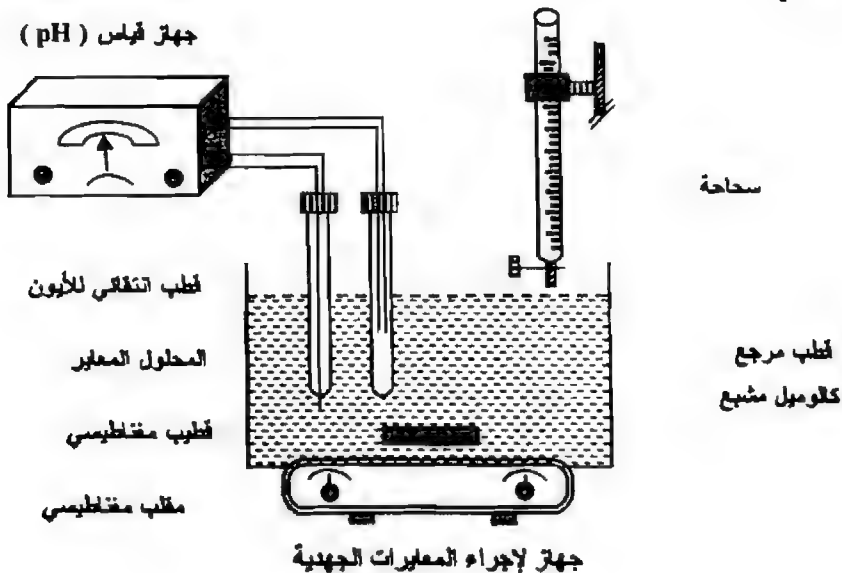
حيث أن

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_R - E^{\circ}_L$$

وعليه يمكن حساب ثابت الاتزان لتفاعل الخلية بمعرفة جهدها القياسي تذكر أن قيمة K_{eq} يجب أن تساوي الوحدة أو تكون أكبر منها ؛ لكي يكون التفاعل تلقائياً في الاتجاه المكتوب .

المعايرات الجهدية : Potentiometric Titrations

لقد ثبت أن القوة الدافعة الكهربائية لخلية ما دالة في التركيز الأيوني لمحلول . وبما أن عملية المعايرة تشمل علي تفاعلات أيونية ، وتغيرات في تراكيز المتفاعلات ، فلا بد أن يرافق عملية المعايرة تغيرات مماثلة في القوة الدافعة الكهربائية للخلية ، وهناك بعض تفاعلات المعايرة الهامة ، مثل معايرة الأحماض والقواعد ، ومعايرات الأكسدة والاختزال ومعايرات الترسيب ، ويمكن إجراء هذه المعايرات في جهاز كما بالشكل التالي :



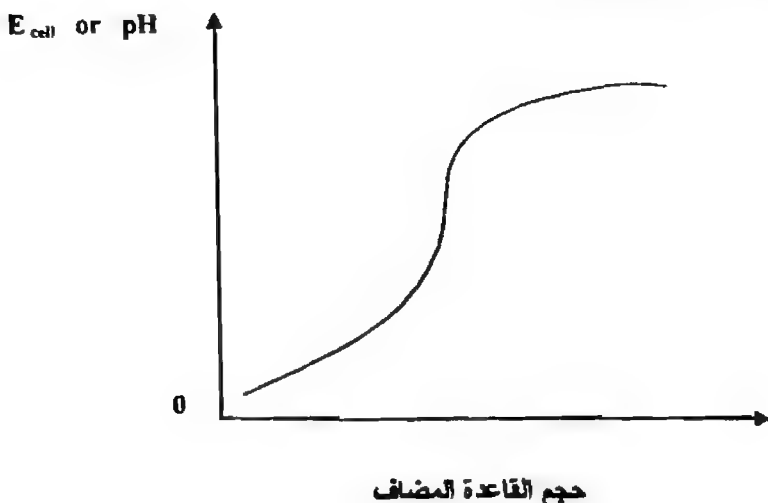
ويتكون من قطب مرجع مثل قطب الكالوميل المشبع وقطب انتقائي للأيون تحت الاختبار ، موصل بجهاز قياس فرق الجهد ، كجهاز قياس الرقم الهيدروجيني ، ويوضع القطبان في ورق يحتوي على المحلول المعايير ويقلب باستخدام مقلب مغناطيسي ، ويضاف المحلول الثاني تدريجياً باستخدام سحاحة مناسبة ، ويقاس فرق جهد الخلية بعد كل إضافة .

معايرة حمض بقاعدة :

تجري المعايرة باستخدام خلية تتكون من قطب الكالوميل المشبع كمرجع ، وقطب الزجاج ، وجهد هذه الخلية يعطي بالعلاقة :

$$E_{\text{cell}} = K + 0.059 \text{ pH}$$

حيث K مقدار ثابت يعتمد على القطب المرجع ، وجهد النقاء الموائل في الخلية ، ويمكن تحديد قيمته بقياس القوة الدافعة للخلية ، باستخدام محلول منظم ذي رقم هيدروجيني معلوم ، ويرسم العلاقة بين E_{cell} أو pH مقابل حجم القاعدة المضافة نحصل على منحنى ، كالمبين في الشكل :



ومن الجدير بالذكر أنه يمكن استخدام هذه الطريقة لحساب ثابت التأين لحمض ضعيف أو لقاعدة ضعيفة .

مثلاً ، معادلة التآين لحامض ضعيف (HA) هي :



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} ;$$

$$\log K_a = \log [H_3O^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]} - \log K_a$$

$$= -\log H_3O^+ - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

منحنيات المعايرة لتفاعلات الأكسدة والاختزال بقياس فرق الجهد :

في تفاعل الأكسدة والاختزال التالي :



لنفترض أنه لدينا 50 مل من محلول أيونات الحديدوز (Fe^{+2}) تركيز (0.1 N) يتم معايرته بمحلول يحتوي على أيونات / Ce^{+4} تركيزه (0.1 N) في وجود حامض الكبريتيك ويمكن تتبع التغير في فرق الجهد باستخدام الخلية الكهروكيميائية التالية :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} \quad \text{وجهد الخلية}$$

ويتطبيق معادلة نرنست علي هذه الخلية واستخدام التركيزات بدلاً من الفعاليات

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - (E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]})$$

عند البداية : يحتوي المحلول علي مللي مكافئ من أيونات الحديدوز فقط Fe^{+2} أما تركيزات أيونات الحديدك - إن وجدت - فمقدارها مهمل ؛ ولذلك لا يوجد فرق جهد ذي أهمية .

بعد إضافة 5 مل من محلول السيريك (Ce^{+4}) تتفاعل أيونات السيريك مع الحديدوز تفاعلاً تاماً ، وتتحول إلي سيروز محولة مقدراً مكافئاً من الحديدوز إلي حديدك . ويصبح تركيز الأيونات في المحلول كالآتي :

$$[\text{Fe}^{+3}] = [\text{Ce}^{+3}] = \frac{5 \times 0.1}{55} \approx \frac{0.5}{55}$$

$$\text{Ce}^{+4} \approx 0.0$$

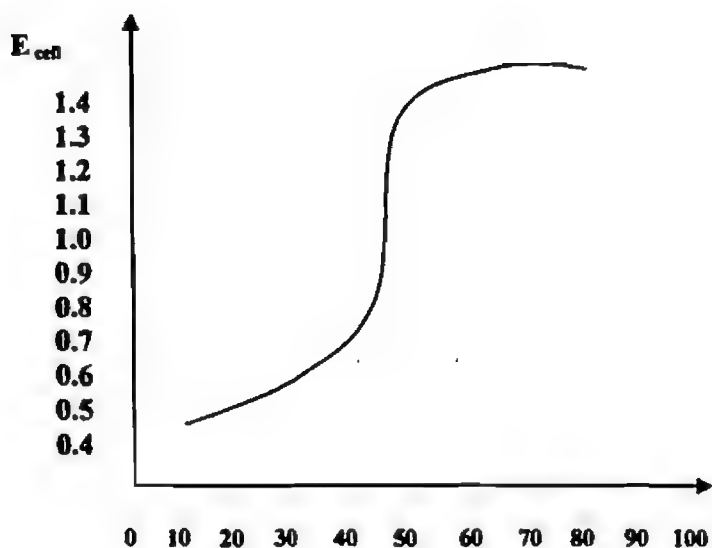
$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{5 \times 0.1 - 5 \times 0.1}{55} \approx \frac{4.5}{55}$$

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{+3} = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

$$= 0.77 + 0.059 \log \frac{0.5/55}{4.5/55}$$

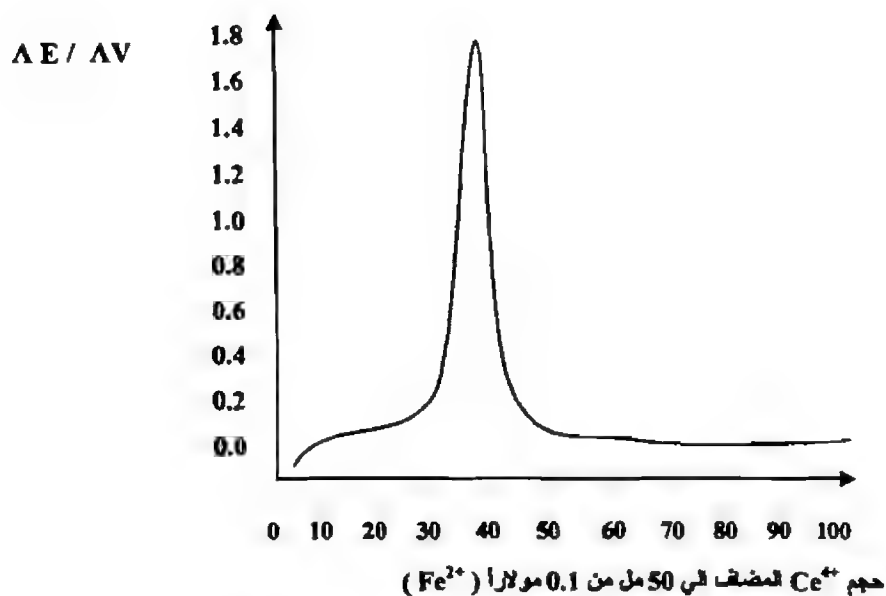
$$= 0.174 \text{ V}$$

والشكلين التاليين يوضحان ذلك :



حجم Ce^{4+} المضاف الي 50 مل من 0.1 مولاراً (Fe^{2+})

منحني معايرة تفاعل أكسدة واختزال لقياس فرق الجهد



حجم Ce^{4+} المضاف الي 50 مل من 0.1 مولاراً (Fe^{2+})

المشتقة الأولى لمعايرة تفاعل أكسدة واختزال لقياس فرق الجهد

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

احسب جهد الاختزال لقطب الخارصين عند التركيزات التالية :
 $1M, 0.1M, 0.01M$ علماً بأن جهد الاختزال القياسي ($-0.76 V$) .

الحل :

تفاعل الاختزال الحادث هو :



بتطبيق معادلة نرنست :

$$E_{Zn^{+2}/Zn} = E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} + \frac{0.059}{2} \log [Zn^{+2}]$$

عند تركيز $0.01 M$ فإن جهد الاختزال الفعلي هو :

$$\begin{aligned} E_{Zn^{+2}/Zn} &= -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 0.01 \\ &= -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-2} \\ &= -0.76 + \frac{0.059}{2} (-2) \\ &= -0.82 \text{ volt} \end{aligned}$$

عند تركيز $0.1 M$ فإن جهد الاختزال الفعلي هو :

$$E_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-1}$$

$$= -0.76 - 0.0295$$

$$= -0.79 \text{ volt}$$

وبالمثل عند تركيز 1 M فإن جهد الاختزال الفعلي ليساوي جهد الاختزال القياسي - 0.76 فولتاً .

مثال (2)

احسب تركيز أيونات الفضة في النصف المجهول من الخلية التالية :



كي يكون فرق جهد الخلية 0.059 فولت .

الحل :

لتطبيق المعادلة مع ملاحظة أن $1 = n$

$$0.059 = \frac{0.059}{1} \log \frac{0.01}{[\text{Ag}^+]_{\text{unknown}}}$$

$$\log \frac{0.01}{[\text{Ag}^+]} = \frac{0.059}{0.059} = 1$$

$$\log 10^{-2} - \log [\text{Ag}^+] = 1$$

$$-2 - \log [\text{Ag}^+] = 1$$

$$\therefore \log [\text{Ag}^+] = -3$$

$$\therefore [\text{Ag}^+]_{\text{unknown}} = 10^{-3} \text{ mole / L}$$

مثال (3)

احسب ثابت الاتزان لتفاعل الخلية :



عند 25 ° م علماً بأن جهدها القياسي هو 1.10 فولتاً

الحل :

من معادلة التفاعل فإن $n = 2$

وبتطبيق المعادلة ينتج أن

$$\text{Log } K_{eq} = \frac{2}{0.059} \times 1.1$$

$$\therefore \log K_{eq} = 37.288$$

$$\therefore K_{eq} = 1.94 \times 10^{37}$$

مثال (4)

باستخدام جهود الاختزال القياسية . احسب قيمة ثابت الاتزان عند 25 ° م للتفاعل

التالي :



ثم حدد إمكانية حدوث هذا التفاعل تلقائياً ؟

الحل :

بكتابة نصفي التفاعل والاستعانة بجدول جهود الاختزال نجد :

اختزال :



تأكسد :



وبتطبيق المعادلة والتعويض عن قيمة $n = 2$ نجد :

$$\text{Log Keq} = \frac{2}{0.059} (0.86 - 0.54) = 10.847$$

$$\text{Keq} = 7.03 \times 10^{10}$$

وبما أن قيمة ثابت الاتزان أكثر من الوحدة ؛ فإن هذا التفاعل التلقائي في الاتجاه المكتوب .

مثال (5)

احسب القوة الدافعة الكهربية للخلية التالية عند درجة 30 °م والتركيزات المبينة علماً بأن جهدها القياسي هو 1.10 فولتاً .



الحل :

تفاعل الخلية كما هي ممثلة أعلاه هو :



والتركيزات المبينة هي : $1 \quad 0.1 \quad \text{M} \quad 1 \quad 0.5 \quad \text{M}$

وبتطبيق معادلة نرنست علي هذا التفاعل

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

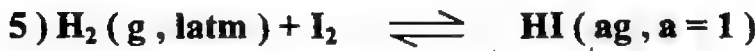
$$E_{\text{cell}} = 1.1 \text{ V} - \frac{2.303 \times 8.314 \times (273 + 30)}{2 \times 96500} \log \frac{0.5}{0.1}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1 \text{ V} - 0.02 \text{ V} = 1.08 \text{ V}$$

نلاحظ أن جهد الخلية عند هذه الظروف أقل من جهد القياسي ، ويرجع ذلك للاختلاف في التركيز ودرجة الحرارة .

" الأسئـلة "

1- أكتب التفاعلات التالية علي هيئة خلايا كهروكيميائية :



2- اكتب التفاعلات التي تحدث عند أقطاب الخلايا الكهروكيميائية التالية وكذلك التفاعل الإجمالي للخلية :



3- علي افتراض أن جهد نصفى الخلية التالية :



تساوي $E^\circ_{\text{Cd} / \text{Cd}^{++}} = 0.4$ فولت

$E^\circ_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} = 0.8$ - فولت

اكتب معادلات التفاعل الحاصلة عند القطبين واحسب جهد الخلية عند 25 ° م ، ثم احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



4- إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية لخلية تتكون من قطبي هيدروجين هي 0.046 فولت عند درجة 25 ° م . فإن علم أن ضغط الهيدروجين عند أحد الأقطاب هو 10 ضغط جوي . أحسب ضغط الهيدروجين عند القطب الآخر .

5- أحسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية التالية :



بافتراض أن $K_{sp} (\text{AgCl}) = 1.5 \times 10^{-10}$ عند 25 ° م ومعامل الفعالية للمحاليل (0.1 مولار) لكل من KCl , AgNO_3 هو 0.73 ، 0.77 علي التوالي .

6- إذا علم أن القوة الدافعة الكهربائية للخليتين التاليتين :



تساوي 0.126 ، 0.35 فولت علي التوالي عند 25 ° م .
احسب حاصل الإذابة لكبريتات الرصاص .

7- إذا علم أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



هي 0.464 فولت عند درجة 25 ° م . احسب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول حامض الهيدروكلوريك علماً بأن $E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgCl}} = 0.2224$ فولت .

الباب الحادى عشر

طرق البولة جرافية

الباب الحادي عشر

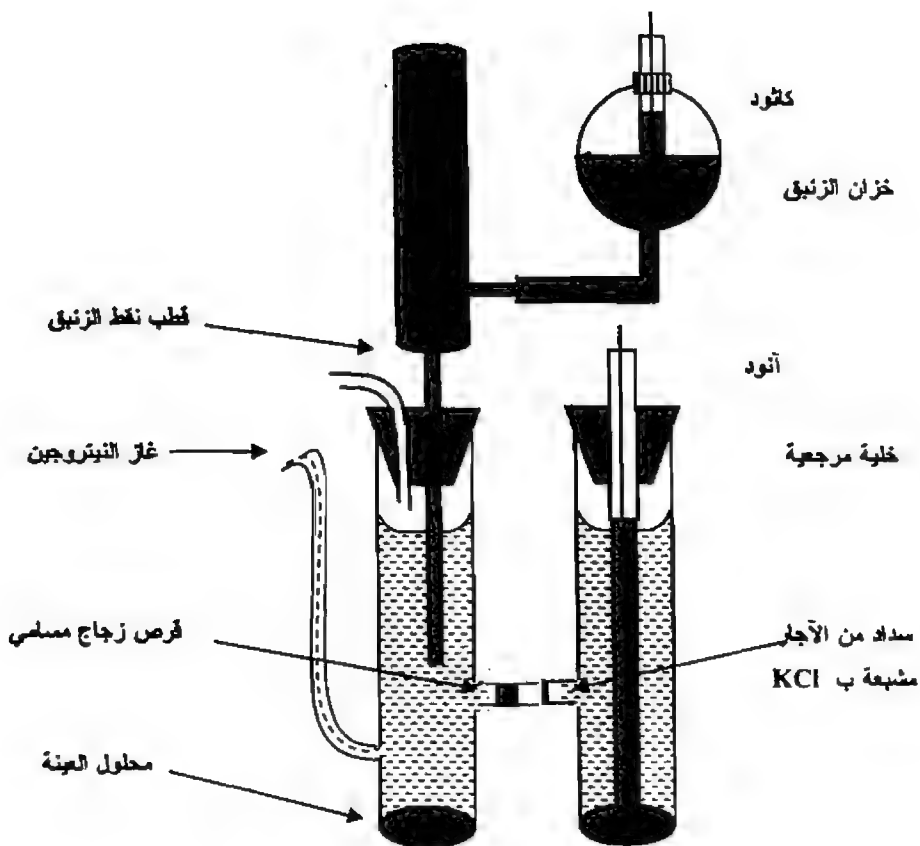
" طرق التحليل البولاروجرافية "

Polarographic Methods of Analysis

يمكن الحصول علي معلومات البولاروجرافيا عن طريق قياس التيار بدلالة الجهد المطبق علي خلية الكتروليتية **electrolytic cell** ذات نوعية خاصة ، ويعطي رسم هذه المعلومات منحني يسمى بمنحني التيار - الجهد **current - vultage curve** ويطلق عليه اسم البولاروجرام **polarogram** الذي يقوم بإعطاء معلومات نوعية .

خلايا البولاروجرافيا : Polarographic

تتكون خلية البولاروجرافيا من قطب مايكروني **microelectrode** (قطب دقيق) صغير مستقطب وقطب المرجع **reference electrode** الكبير غير المستقطب والمحلول المراد تحليله . أن للقطب المايكروني (الدقيق) الذي تحدث عنده التفاعلات الكيميائية ، سطحاً معدنياً خاملاً ذا مساحة سطحية قدرها بضعة مليمترات مربعة ويعتبر قطب الزئبق القطار **Dropping mercury electrode** أكثر هذه الأقطاب شيوعاً كما في الشكل التالي ، حيث يندفع الزئبق في هذا القطب خلال أنبوب شعري دقيق لغرض تجهيز المحلول بسيل مستمر من القطرات المتماثلة ويبلغ أقصى قطر لها بين 0.5 إلى 1 مليمتر ويبلغ عمر **life time** القطرة المثالي من 2 إلى 6 ثانية . تتكون الأقطاب المايكرونية الباقية من أقراص **disks** أو أسلاك من البلاتين ويجب أن يكون قطب المرجح في خلية البولاروجرافيا فلز آخر بدلاً من البلاتين .

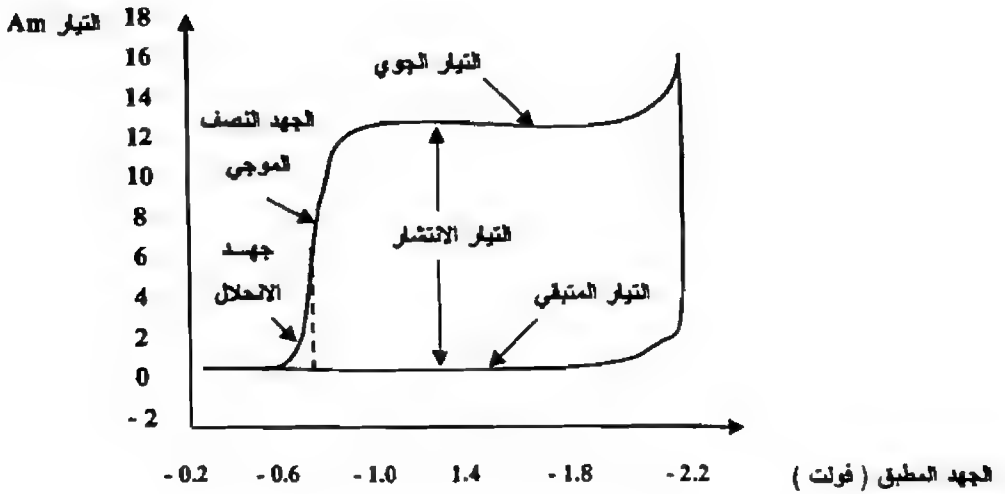


قطب نقط الزنقي مع الخلية البولاروجرافية

البولاروجرام :

يتألف البولاروجرام من رسم التيار بدلالة الجهد المطبق علي خلية البولاروجرافيا ويتصل القطب المايكروني - عادة - بالنهاية السالبة لمجهز الطاقة ويعطي للجهد المطبق إشارة سالبة تحت هذه الظروف كما يعطي للتيار إشارة موجبة وعندما تسير الالكترونات من مجهز الطاقة إلي القطب المايكروني يعني أن القطب يعمل كقطب سالب cathode . يبين الشكل التالي بولاروجرامين ، يعود البولاروجرام الأسفل لمحلول 0.1 مو كلوريد البوتاسيوم أما الأعلى فهو لمحلول مضاف من

1×10^{-3} مو كلوريد الكادميوم ويسمى منحني التيار - الجهد موجة البولاروجرافيا polarographic ويتكون نتيجة للتفاعل التالي :-



بولاروجرام أيون الكادميوم

نلاحظ أن الزيادة الحادة في التيار عندما يقارب 2- فولت في كلا الرسمين ، هو نتيجة اختزال أيونات البوتاسيوم لمغم البوتاسيوم Potassium amalgam ويتم الحصول علي موجة بولاروجرافية مناسبة للتحليل فقط بوجود زيادة كبيرة من الكتروليت الحامل Supporting electrolyte ولقد أدى كلوريد البوتاسيوم هذا العمل في هذا المثال . ولقد أظهر البولاروجرام أنه بوجود الكتروليت الحامل ، يمر خلال الخلية وحتى بغياب أيونات الكادميوم تيار ضعيف يسمى التيار المتبقي residual current . ويتكون منحني التيار المتبقي المثالي نتيجة لمصدرين الأول بسبب اختزال الشوائب الضئيلة والموجودة في المحلول الأساسي blank solution ، بحيث توجد هناك كميات قليلة من الأوكسجين المذاب وأيونات الفلزات الثقيلة في الماء

المقطر إضافة إلى الشوائب الموجودة في الملح المستخدم كإلكتروليست حامل . أما السبب الثاني لحدوث التيار المتبقي فهو الشحن **charging** أو المكثف **condenser** إذ أن التيار يحدث نتيجة سريان الإلكترونات التي تشحن قطرات الزئبق المنقطر بالنسبة للمحلول ويكون هذا التيار سالباً أو موجباً ، فعند الجهد الأكثر سالبية من 0.4 فولت مقابل قطب الكالوميل المشبع يصاحب سطح كل قطرة زيادة من الإلكترونات تحمل مع القطرة عدد انكسارها ، بحيث أن كل قطرة جديدة تشحن عند تكوينها وينتج عن ذلك تيار ضعيف مستقر . أما عند الجهود المطبقة التي هي أقل من حوالي - 0.4 فولت فإن الزئبق يكون موجباً بالنسبة للمحلول ، وعليه فعند تكوين كل قطرة تتسافر الإلكترونات من علي السطح وباتجاه الزئبق ويكون الناتج تياراً سالباً . عدد حوالي -0.4 فولت يكون سطح الزئبق غير مشحون ويكون تيار المكثف صفراً .

وثبت أن الجهد الذي عنده ينحرف بولاروجرام المادة الفعالة بولاروجرافيا التردد الجسيم الفعال عن منحني التيار المتبقي يسمى جهد الانحلال **decomposition potential** ومن الملامح المتميزة لموجة البولاروجرافيا هي المنطقة التي يزداد فيها التيار بصورة حادة ويصبح غير معتمد علي الجهد المطبق ويسمى التيار تحت هذه الظروف بالتيار الحدي **limiting current** . ويتكون التيار الحدي نتيجة تحديد سرعة المواد المشتركة في المشتركة في عملية القطب التي يمكن جلبها إلى سطح القطب المايكروثي بعد سيطرة مناسبة علي الظروف التجريبية ويمكن تقدير هذه السرعة للنقاط كافية علي الموجة من سرعة انتشار المتفاعلات . يمكن إعطاء اسم تيار الانتشار **Diffusin current** للتيار الحدي المسيطر علي الانتشار **A diffusion controlled limiting current** ويرمز له بـ **id** . ولقد وجد أن تيار الانتشار يتناسب طردياً مع تركيز المكونات المتفاعلة وتكون قيمة تيار الانتشار مهمة جداً في التحليل كما بالشكل إذ أن تيار الانتشار هو الفرق بين التيار الحدي والتيار المتبقي ، وهناك قيمة أخرى هي جهد نصف الموجة **half wave potential** وهو ذلك الجهد الذي يكون عنده التيار يساوي نصف تيار الانتشار ويرمز له عادة بـ $E_{1/2}$ وتستخدم $E_{1/2}$ للتحليل النوعي للمادة المتفاعلة .

معادلة ايكوفيك : Ikovic Equation

لقد تمكن العالم ايكوفك **Ikovic** من اشتقاق معادلة أساسية تربط عوامل متعددة لها تأثير كبير في تقدير قيمة تيار الانتشار باستخدام قطب الزئبق القطار وأثبت ايكوفك أنه عند درجة حرارة 25 °م تكون المعادلة :

$$id = 607 n D^{1/2} m^{3/2} t^{1/2} C$$

حيث أن :

- id** = معدل تيار الانتشار (بوحدة المايكروأمبير) خلال عمر قطرة الزئبق .
- n** = هو عدد فراذاي لكل مول من أن المادة المتفاعلة .
- D** = هو معامل انتشار الجسيم الفعال مقاساً بوحدة سم² / ثانية .
- m** = سرعان سريان الزئبق مقاساً بالملجم / ثانية .
- D** = زمن سقوط القطرة بالثانية .
- m** = تركيز المادة المتفاعلة مقاس بالمليمول لكل لتر .
- 607 تمثل مجموع ثوابت متعددة .

مميزات وتحديدات قطب الزئبق المتقاطر :

Advantages and limitations of dropping mercury electrode :

لقطب الزئبق القطار مميزات عديدة مقارنة بالأنواع الأخرى من الأقطاب المايكرونية :

أولاً : له فوق جهد كبير **Large over voltage** لتكوين الهيدروجين من أيونات الهيدروجين وعليه يمكن دراسة اختزال كثير من المواد في المحاليل الحامضة ومن دون تدخل .

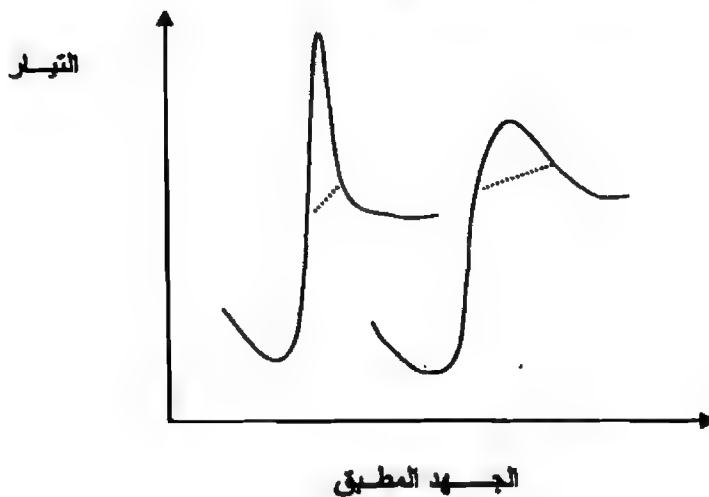
ثانياً : بسبب تجديد سطح الفلز باستمرار لا تعتمد صفات القطب على ماضيه ولهذا نحصل على منحنيات التيار - الجهد بصورة مضبوطة دون الاهتمام بأن القطب قد استخدم سابقاً .

ثالثاً : أن الصفة المفيدة لقطب الزئبق القطار هي حصوله علي معدل تيارات مضبوطة عند أي جهد مطبق .

من أكثر التحديدات أهمية القطب الزئبق للقطار سهولة تأكسد الزئبق وهذه الصفة تحدد استخدام الزئبق كقطب موجب **anode**. عندما يكون الجهد المطبق أكثر من $+ 0.4$ فولت مقابل قطب الكالوميل المشبع يحدث تكوين الزئبق (I) وأن التيار الناتج يمسك الموجات البولاروجرافيا للجسيمات المؤكسدة الأخرى في المحلول ولهذا يمكن استخدام قطب الزئبق القطار فقط في تحليل المواد المختزلة أو المواد سهلة التأكسد إضافة إلي أن استخدام قطب الزئبق القطار مزعج وميل الأنبوب الشعري لهذا القطب إلي الانسداد .

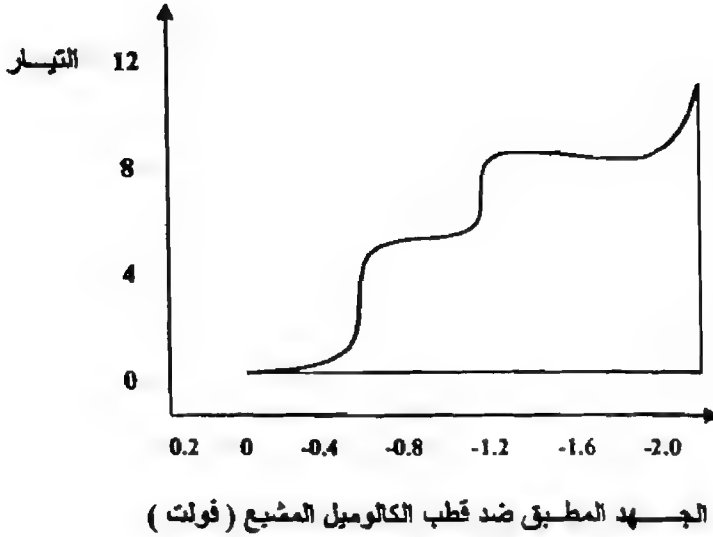
أقصى تيار : Current Maxima

غالباً ما تنتشوه أشكال البولاروجرافيا نتيجة لما يسمى بأقصى تيار كما بالشكل . وتتكون هذه المشكلة غير مرغوب فيها بسبب التداخل الذي تحدثه في حساب تيارات الانتشار وجهود أنصاف الموجات بصورة دقيقة ومضبوطة ولكن هناك طرق عديدة لإزالة أقصى تيار وذلك بإضافة كميات ضئيلة من مواد ذات وزن جزئي عال مثل الجيلاتين **gelatin** أو ترتيون **100-x (Triton x-100)** أو المثيل الأحمر أو أية صيغة أخرى ويعتبر استعمال أول مادتين أكثر شيوعاً .



موجات الأوكسجين : Oxygen waves

يمكن اختزال الأوكسجين المذاب بسهولة عند قطب الزئبق القطار في المحلول المائي المشبع الهواء وعليه تظهر موجتان واضحتان تعزي لوجود هذا العنصر ، كما بالشكل التالي :



بولاروجرام اختزال الأوكسيد في محلول $KCl - 0.1$ ف مشبع بالهواء

أن الموجة الأولى تظهر نتيجة اختزال الأوكسجين إلي البيروكسيد :



بينما تعود الموجة الثانية الي الاختزال المتواصل لبيروكسيد الهيدروجين :



وكما يبدو متوقعاً تكون الموجتان متماثلتين بالارتفاع ، كما تكون هذه الموجات البولاروجرافية مناسبة لتقدير تركيز الأوكسجين المذاب . أو وجود الأوكسجين غالباً ما يسبب تداخلاً في تقدير المواد الأخرى الفعالة بولاروجرافياً ولهذا فإن إزالة الأوكسجين

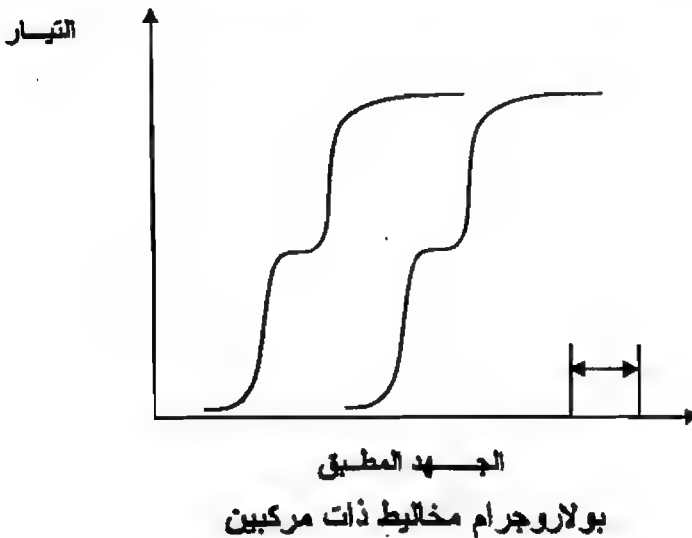
من المحلول تكون هي الخطوة الأولى في التحليل بواسطة البولاروجرافيا وذلك بتهوية المحلول المراد تحليله بغاز خامل كالنيتروجين الذي يعمل إزالة أو طرد الأوكسجين من المحلول المراد تحميله .

التحليل بواسطة البولاروجرافيا : Polarographic Analysis

يمكن بهذه الطريقة تحليل المواد العضوية واللاعضوية التي تختزل أو تتأكسد علي سطح الأقطاب عند مرور تيار كهربائي مستمر . ولهذا تستخدم القياسات البولاروجرافية علي نطاق واسع في مصانع الأدوية ومختبرات الأبحاث العلمية والتحليل . ويعتمد علي هذه النظرية بوجه خاص عند تحليل السبائك والخدمات ، وكذلك عند تعيين الكميات الضئيلة من الشوائب في الفلزات النقية ومن أهم مجالات تطبيق طريقة التحليل البولاروجرافي هي :-

1- تحليل المخاليط :

يمكن إجراء تقدير كمي نظرياً لكل مركب في خليط يحتوي علي عدد من المركبات باستخدام بولاروجرام واحد علي شرط أن يكون الفرق بين جهود نصف الموجة للجسيمات أو المركبات المختلفة كافياً كما بالشكل التالي :



يتم اختزال المركب الموجود بأكبر كمية **major constituent** بسهولة أكثر من المركب الموجود بأقل كمية **minor constituent** وعلى أية حال تكون الدقة التي يقدر فيها الأخير ضعيفة وذلك لأن تيار الانتشار التابع له يشغل جزءاً قليلاً في مقياس التيار . أن الأخطاء القليلة في قياس التيار تحت هذه الظروف تؤدي إلى أخطاء نسبية كبيرة في التحليل ولا تحدث هذه المشكلة عندما يكون المركب الموجود بأقل كمية هو الأكثر اختزالاً إذ يمكن تقدير تيار انتشاره عند حساسية تيار عالية . ومن ثم تخفض الحساسية من أجل قياس المركب الموجود بكمية أكبر .

هناك طرق عديدة يمكن إتباعها لمعالجة المخاليط التي تحتوي على مركبات بنسب تركيزية غير مرغوب فيها ومن أفضل هذه الطرق ظهور موجة المركب الموجود بأقل كمية أولاً خلال تغير الإلكتروليت الحال بوجود كواشف تعقيد متعددة وغالباً ما يمكن إجراء هذه الطريقة أو غيرها إذ كان بالإمكان استخدام فصل كيميائي مسبقاً .

2- تقدير التركيز : Determination of concentration

أن أحسن وأبسط طريقة للتحليل الكمي البولاروجرافي هي تلك التي تتضمن تحضير منحني المعيار المسبق لمجموعة من المحاليل القياسية وهذه المحاليل القياسية يجب أن تكون ، قدر الإمكان ، مماثلة لمحلول النموذج المراد تحليلية وذات تركيز تعطي تراكيز المحاليل المجهولة المراد تحليلها أما الطريقة الأخرى المفيدة فهي طريقة الإضافة القياسية إذ يقاس تيار انتشار حجم مضبوط ومعلوم من محلول النموذج ويضاف بعدئذ كمية معلومة من المادة المراد تحليلها ويقاس تيار الانتشار مرة ثانية ، وعندما تكون العلاقة بين التيار والتركيز خطية فإن الزيادة في ارتفاع الموجة سوف تؤدي إلى حساب تركيز المادة في المحلول الأصلي أو النموذج . تعد طريقة الإضافة القياسية مهمة وبخاصة عندما يكون تيار الانتشار حساساً لمركبات أخرى موجودة في المحلول والنموذج .

3 - التحليل البولاروجرافي اللاعضوي :

يمكن تطبيق البولاروجرافي عادة في تحليل المواد اللاعضوية إذ يمكن اختزال معظم الأيونات الموجبة الفلزية عند قطب الزئبق المنساقط لتكوين مملغم الفلز وأيون في حالة تأكسد منخفضة كما يمكن اختزال الفلزات القلوية وفلزات الأتربة القلوية بشرط إلا يتفاعل الالكتروليت الحامل عند جهود عالية معينة ، ويكون استعمال رباعة الكيل هاليدات الأمونيوم في مثل هذه الحالة مفيداً . وغالباً ما يعتمد نجاح التحليل البولاروجرافي للأيونات الموجبة علي الالكتروليت الحامل المستعمل ، مثال علي ذلك ، عند استعمال كلوريد البوتاسيوم كالكتروليت حامل فإن موجات الحديد (III) والنحاس (II) تتداخل مع بعضها البعض ، بينما في وسط الفلوريد فإن جهد نصف موجة الحديد (III) ينزاح بمقدار - 0.5 فولت بينما يتغير جهد نصف موجة النحاس (II) بمقدار يضع مئات الملي فولت ، وعليه فإن وجود الفلوريد يؤدي إلي ظهور موجات متباعدة لكل من الأيونين ويمكن تطبيق طريقة البولاروجرافيا أيضاً في تحليل الأيونات السالبة اللاعضوية مثل : برومات ، أيودات ، دايكرومات ، فاندات ، ونترت تتأثر عموماً بولاروجرامات هذه المواد بأس هيدروجين المحلول (pH) وذلك لأن الهيدروجين يشترك في عملية الاختزال ، وعلي الأساس فمن الضروري تثبيت pH المحلول باستخدام محلول منظم جيد .

أن بعض الأيونات السالبة اللاعضوية التي تكون معقدات أو رواسب مع أيونات الزئبق تكون مسئولة عن الموجات الانتقائية التي تحدث في منطقة صفر فولت وهنا يتضمن تفاعل القطب عملية تأكسد مثل :



4- التحليل البولاروجرافي العضوي :

Organic polarographic Analysis

استخدمت طريقة البولاروجرافيا في دراسة وتحليل المواد العضوية إذ يمكن تأكيد واختزال عدد من المجموعات العامة الشائعة عن قطب الزئبق القطار ولهذا يمكن تحليل المركبات الحاوية علي هذه المجموعات بولاروجرافيا . أن تفاعلات المركبات العضوية بصورة عامة عند القطب المايكروني تكون أبطأ وأكثر تعقيداً من تفاعلات الأيونات الموجبة واللاعضوية ولهذا فإن التفسير النظري للمعلومات البولاروجرافية يكون صعباً . وبالرغم من وجود هذه الصعوبات ثبت بأن التحليل العضوية البولاروجرافي العضوي يعطي دراسة تركيب وتشخيص المركبات إضافة إلي التحليل الكمي للمخاليط .

ويمكن التوقع بأن المركبات العضوية التالية التي تحتوي مجاميع عضوية تعطي موجة أو موجتين بولاروجرافية .

(أ) مجموعة الكربونيل : تتضمن الألدهيدات والكيونات والكينونات وتعطي موجات بولاروجرافية ، بحيث يمكن أن تختزل الألدهيدات بصورة عامة عند جهود أقل من الكيونات . كما أن اقتران الرابطة المزدوجة في الكربونيل تسبب انخفاض جهود نصف الموجة .

(ب) تختزل بعض الأحماض الكربوكسيلية بولاروجرافي بالرغم من أن بعض الأحماض أحادية الكربوكسيل الأليفاتية والأروماتية لا تختزل بولاروجرافيا . ولقد أعطت الأحماض ثنائية الكربوكسيل ، مثل حامض الفيوماريك ، حامض المالك أو حامض الفثاليك التي تكون فيا المجموعات الكربوكسيلية مقترنة مع الأخرى ، بولاروجرامات متميزة ، ويكون هذا صحيح أيضاً بالنسبة لبعض أحماض الألدهيد ، والكيو

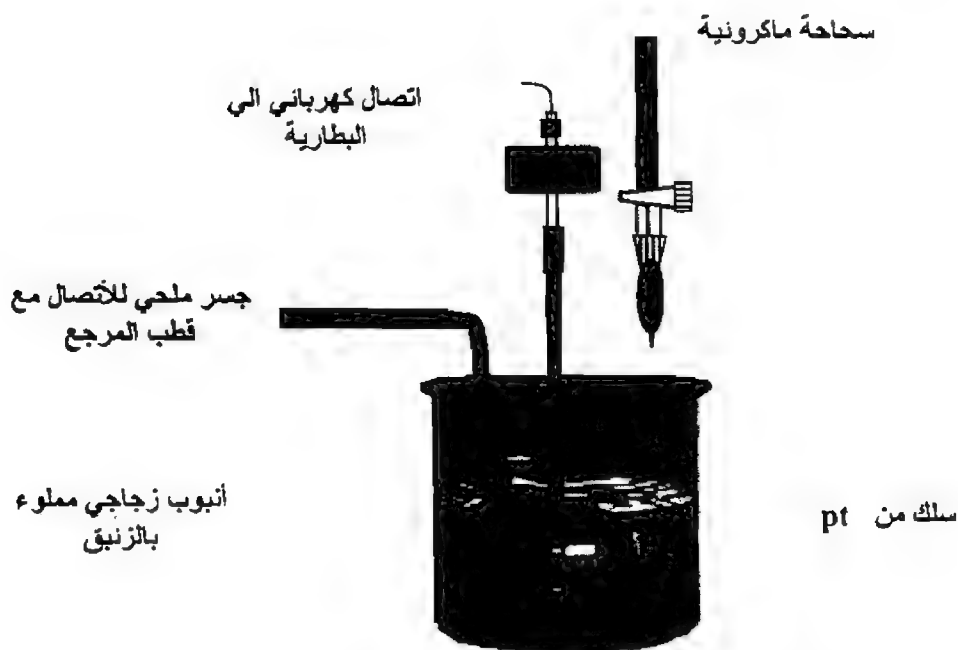
(ج) تعطي معظم البيروكسيدات والأيبوكسيدات بولاروجرامات .

(د) تختزل مجموعات النيترو والنيتروز وأوكسيد الأمين والأزو بصورة عامة عند قطب الزئبق القطار .

(هـ) تعطي معظم مجموعات الهالوجينات العضوية موجبة بولاروجرافية وذلك نتيجة إحلل مجموعة الهالوجين بذرة هيدروجين وتختزل ($C \equiv C$) عندما مقترنة مع رابطة مزدوجة أخرى كحلقة أروماتية أو مجموعة غير مشبعة .
(ز) تعطي الهيدروكربونات والميركاتانات موجات أنودية .

المعايير الأمبيرومترية : Amperometri Titration's

المعايير الأمبيرومترية نوع من أنواع البولاروجرافيا التي يمكن بواسطتها تعيين نقطة التكافؤ . وتعتمد طريقة المعايرة هذه علي قياس التيار الانتشاري الذي يتغير أثناء تفاعل المادة المدروسة مع الكاشف المضاف إليها ويبين الشكل التالي الجهاز المستخدم لأداء هذا النوع من المعاير

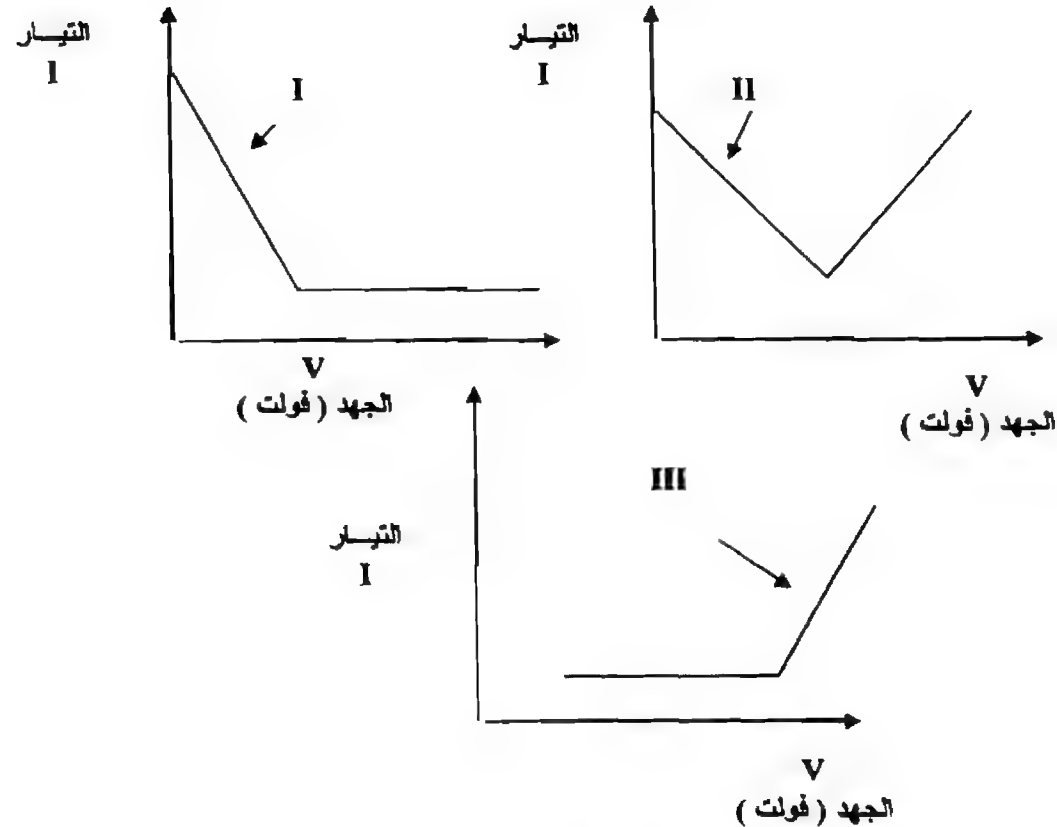


وتتلخص المعايرات الأمبيرومترية فيما يلي : يسكب حجم معين من المحلول المدروس في جهاز التحليل الكهربائي المزود بكاثود زيتيق قطار وأنود زيتيقي كبير يطبق بين القطبين جهد معلوم ولازم لتحرر هذا الفلز أو ذلك علي الكاثود ثم يبدأ بالمعايرة وتسجل المعلومات التي يعطيها القارئ أو الجلفانوميتر أثناءها . وأخيراً نستخدم نتائج المعايرة لرسم منحنى المعايرة الأمبيرومترية حيث تدرج علي محور الصادات قيم شدة التيار وعلي محور السينات حجوم المحلول القياسي ثم تعين نقطة التكافؤ علي هذا المنحنى .

منحنيات المعايرات الأمبيرومترية :

Amperometri Titration's curves

توضح الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايرات الأمبيرومترية ويمكن تقسيمها إلي :



حيث أن :

- I - منحنى معايرة مادة مختزلة بكاشف لا يختزل .
- II - منحنى معايرة مادة مختزلة بكاشف مختزل .
- III - منحنى معايرة مادة لا تختزل بكاشف مختزل .

أولاً : يتضاءل التيار الانتشاري أثناء إضافة الكاشف حتى يبلغ قيمة صغرى ولاحظ مثل هذا المنحنى عند تسحيح أيونات الرصاص بأيونات الكبريتات . ففي هذه الحالة تكون شدة التيار الانتشار في البداية كبيرة نسبياً ثم تنخفض كلما تفاعلت الأيونات Pb^{2+} مع الأيونات SO_4^{2-} مكونة $PbSO_4$. وبعد بلوغ نقطة التكافؤ لن تتغير شدة التيار من جراء إضافة محلول الكبريتات القياسي .

ثانياً : يتضاءل التيار الانتشاري أثناء إضافة الكاشف إلى المحلول المدروس ثم يزداد من جديد بعد أن يبلغ قيمة صغرى عند نقطة التكافؤ . ونحصل على منحنى من هذا النوع شكل (II) أثناء معايرة محلول يحتوي على أيونات الرصاص مع محلول البيكاربونات .

ثالثاً : يبقى التيار الانتشاري أثناء إضافة الكاشف ثابتاً حتى اللحظة التي يضاف عندها زيادة من الكاشف حيث يزداد هذا التيار بعد ذلك ، شكل (III) وهذا ما يلاحظ مثلاً أثناء معايرة أيونات الكبريتات بمحلول نترات الرصاص .

الأسئلة

- 1- تكلم عن خلايا البولاروجرافيا .
- 2- اشرح مع الرسم قطب نقط الزئبق والخلية البولاروجرافية .
- 3- وضح مميزات وتحديدات قطب الزئبق المنقاطر .
- 4- أنكر كيف يمكن الحصول على أقصى تيار في البولاروجرافية .
- 5- اشرح مع الرسم كيفية تحليل المحاليل .
- 6- تكلم عن كيفية تقدير التركيز في البولاروجرافية .
- 7- اشرح بالتفصيل التحليل البولاروجرافي اللاعضوي .
- 8- اشرح مع ذكر الأمثلة التحليل البولاروجرافي في العضوي .
- 9 - أنكر المعايير الأمبيرومترية .
- 10- وضح مع الشرح والرسم المنحنيات المعايير الأمبيرومترية .

الباب الثاني عشر

طرق الفصل التحليلية

الباب الثاني عشر

" طرق الفصل التحليلية "

Methods of Analytical Separation

إن جميع طرق الفصل لها عملية مشتركة إلا وهي توزيع المكونات في مزيج بين طورين ثم بعد ذلك يمكن فصلها بطريقة ميكانيكية . فإذا كانت النسبة بين كمية أحد المكونات المعينة في كل طور أي (نسبة توزيع) تختلف عن المكون الآخر فإن عملية الفصل للمكونين تكون ممكنة . وللتأكد من أن عملية تعقيد الفصل تعتمد علي الاختلاف بين نسب التوزيع للمكونين نلاحظ أنه عندما يكون الاختلاف شديداً فإن إجراء عملية واحدة تكون كافية لغرض الفصل . مثال ذلك الترسيب الأحادي باستخدام أيون الفضة يكون ملائماً لغرض فصل الكلوريد من أنيونات عديدة . وتكون هنا نسبة أيون الكلوريد في الطور الصلب الي أيون الكلوريد الموجود في حالة إتزان في الطور المائي الكبير جداً ، في حين تقرب موازنة النسب مثلاً لأيونات النترات أو البركلورات من الصفر .

وتصبح الحالة أكثر تعقيداً عندما تكون أساساً نسبة التوزيع لأحد المكونات صفراً ، لكن النسبة للمكونات الأخرى ليست كبيرة جداً . وهنا فإننا نحتاج إلي عملية متعددة المراحل . مثال ذلك يمكن استخلاص اليورانيوم (VI) بواسطة الايثر من محلول مائي لحامض النترك . وبالرغم من أن نسبة التوزيع في الطورين تقريباً واحد لعملية استخلاص أحادية ، فإن اليورانيوم (VI) يمكن فصله بإعادة الاستخلاص من المحلول المائي باستعمال أجزاء جديدة من الايثر .

الأخطاء الناتجة من عملية الفصل :

إن عملية فصل التي تعتمد اعتماداً عاماً علي عمليات الاتزان لا يمكن أن تكون عمليات فصل تامة للفصائل المتداخلة من الفصائل المراد تحليلها . وعليه فإن العاملين اللذين يجب أن يؤخذا بنظر الاعتبار في أي عملية فصل هما :

(1) اكتمال عملية استرداد الأتاليت .

(2) درجة الفصل عن المكونات غير المرغوب فيها .

إن هذه العوامل يمكن أن يعبر عنها جبرياً بنسب الاسترداد Q (Recovery ratios) . مثال ذلك ، إذا كانت X هي كمية الأتاليت الذي استرد في الفصل وإن هي كمية X في النموذج الأصلي يمكن التعبير عن نسبة الاسترداد بواسطة المعادلة التالية:

$$Q_x = \frac{X}{X_0}$$

حيث أن X_0 و X تمثلان الكميات الابتدائية والنهائية علي التوالي وكلما أصبحت صغيرة . كلما أصبحت عملية الفصل أفضل .

إن الاسترداد غير الكامل إلى x يؤدي دائماً إلى خطأ سالب . إن الخطأ المرافق غير الكامل إلى x يؤدي دائماً إلى خطأ سالب . إن الخطأ المرافق للإزالة غير التامة إلى y سوف يكون موجباً إذا كانت هذه الفصائل مشاركة للكمية المقاسة تحليلياً ويكون الخطأ سالباً إذا كانت تقلل من القيمة المعنية . ولاختيار طبيعة هذه الأخطاء دعنا نفترض أن التحليل يعتمد علي قياس قسم من الكمية M التي تتناسب مع كمية x وكمية y في المحلول الذي يلي عملية الفصل (أن M ربما تمثل الكتلة ، أو الحجم ، أو الامتصاص ، أو تيار الانتشار diffusion current ، وهلم جرا وعليه فيمكن كتابة

$$M_x = K_x X$$

$$M_y = K_y Y$$

إذ أن K_x و K_y ثوابت تتناسب مع دقة القياس لكل مكون (تكون K_y سالبة عندما تتداخل بحيث تؤدي إلي تقليل حساسية القياس إلي X) .

فإذا كانت كل من X و Y موجودة فإن قياس قيمة M تمثل مجموع المكونات X ، Y

$$M = M_x + M_y$$

لنفرض أن M_o هي قيمة للكمية المقيسة التي يمكن الحصول عليها عندما لا يحتوي النموذج علي y ، فإن :

$$M_o = K_x X_o$$

فعليه عندما يكون كلا Y , X موجودة فإن الخطأ النسبي المرافق لعملية الفصل يمكن أن يعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$\frac{(M - M_o)}{M_o} = \text{الخطأ النسبي بسبب عملية الفصل}$$

وبتعويض المعادلات السابقة نحصل علي :

$$\frac{K_x X + K_y Y_o - K_x X_o}{K_x X_o} = \text{الخطأ النسبي}$$

وبالتعويض الآخر نحصل علي :

$$\frac{K_x Q_x X_o + K_y Q_y Y_o - K_x X_o}{K_x X_o} = \text{الخطأ النسبي}$$

يمكن إعادة ترتيب هذا التعبير كالآتي :

$$(Q_x - 1) \frac{K_y Y_o}{K_x X_o} Q_y = \text{الخطأ النسبي}$$

يمثل المصطلح الأول في هذه المعادلة الخطأ الذي يرافق الخسارة بـ X خلال عملية الفصل . فعليه فإذا 99 % من X استرداد خلال عملية الفصل ($Q_x = X/X_o = 0.99$) فإن خطأ نسبياً مقداره 0.01 - أو 1 % - ينتج من هذا المصدر .

يأخذ المصطلح الثاني من هذه المعادلة بحساب الخطأ الناتج من الإزالة غير التامة إلى y بواسطة الفصل . إن قيمة هذا الخطأ لا تعزي فقط إلى نسبة استرداد Q ، ولكنها تعتمد كذلك علي نسبة Y_0 إلى X_0 في النموذج .

وعليه فإن نسبة استرداد عالية مقبولة Qx تكون مرغوبة لفصل المكونات القليلة غير المرغوب فيها x من المكون الرئيسي y . إن هذه الحالة غالباً ما تحسب في التحليل الأيثرى عندما تكون نسبة Y_0 إلى X_0 في بادئ الأمر هي قدر 10^6 إلى 10^7

ويبدو أن الخطأ المستهدف في عملية الفصل يعتمد كذلك علي الدقة النسبية للقياس للمكونين (K_y / K_x) فإن لم يتأثر هذا القياس تأثيراً كبيراً بوجود Y (وهذه معناه ، إذا كانت K_y صغيرة) فإن عملية الفصل النسبي غير التام تكون مناسبة لذلك التحليل . ومن جهة أخرى فإذا كان نظام القياس متساوي الحساسية لكلا x و y فقد يتطلب الأمر عملية فصل أكثر اكتمالاً .

الفصل بواسطة الترسيب : Separation by Precipitation

الفصل بواسطة الترسيب يعتمد علي الاختلاف في الذوبانية بين الفلز المحلل والمكونات غير المرغوب فيها . أن دراسة حاصل الإذابة سوف توفر الدليل فيما إذا كان بالإمكان إجراء الفصل النظري وسوف يعرف الشروط اللازمة للحصول علي عملية الفصل .

طرق الفصل بالتحكم في الحامضية :

هناك اختلافات كبيرة موجودة بين الذائبات للهيدروكسيدات والأكاسيد المائية والأحماض لعناصر مختلفة . ويمكن أن يتغير أيضاً تركيز أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل في المحلول بمعامل مقداره 10^{14} أو أكثر ويمكن أن يسيطر عليها باستعمال المحاليل المنظمة ونتيجة لذلك فإن العديد من طرق الفصل التي تعتمد علي

السيطرة علي الدالة الحامضية pH تكون متوفرة من الناحية النظرية لدي المحلل .
وبالممارسة فإن طرق الفصل هذه يمكن أن تجمع في ثلاثة أصناف :

- 1 - تلك التي تجري في محاليل مركزة نسبياً للأحماض .
- 2 - تلك التي تجري في محاليل تحتوي علي محلول منظم عند قيم متوسطة من الدالة الحامضية pH .
- 3 - تلك التي تجري في المحاليل مركزة لهيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم .

الفصل باستعمال محاليل الأحماض القوية :

ترسب العديد من العناصر كأكاسيد ذات ذوبانية قليلة من محاليل مركزة للأحماض المعدنية . وتتكون هذه المواد الصلبة أحياناً خلال إذابة النموذج ويمكن إزالتها في بداية التحليل . و يترسب النتجستين (VI) . التانتوليم (V) والسليكون (IV) بوصفها أكاسيداً بوجود الأحماض المركزة البركلوريك والهيدروكلوريك والنتريك والكبريتيك . ويكون القصدير والأنتيمون أكاسيداً حامضية بوجود حامض البركلوريك المركز الساخن أو حامض النتريك المركز الساخن .

ويمكن فصل المنجنيز كثنائي أكسيد وذلك بتسخين محلول حامضي لحامض البركلوريك أو النتريك لأيون المنجنيز (II) مع وجود مؤكسد مثل كلورات البوتاسيوم .

ترسيب الأكاسيد القاعدية من المحاليل المنظمة :

تحتاج هذه العملية لقيم عالية من الدالة الحامضية لعملية الفصل التامة ويتضح من النتائج أن هناك العديد من عمليات الفصل المفيدة يمكن إجراؤها وذلك بالسيطرة الجيدة علي الدالة الحامضية باستعمال بعض مخاليط المحاليل المنظمة التي تحافظ علي تركيز ملائم لأيون الهيدروجين .

ويحتمل أن يكون المحلول المنظم (أمونيا - كلوريد الأمونيوم) الوسط الأكثر شيوعاً في الاستعمال لفصل الحديد ، والكروم والألمونيوم والتيتانيوم من المنجنيز (II) وهيدروكسيدات الأتربة القلوية . ويبقى النحاس والزنك والنيكل والكوبلت في المحلول بوصفها معقدات أمينية ثابتة . أن الرواسب المتكونة في هذا المحيط غالباً ما تكون جيلاتينية ومن الصعوبة التعامل معها . وأيضاً نتيجة للأمصاص السطحي التي تميل إلى الترسيب المشترك لقسم من الأيونات الغريبة .

ويوفر ترسيب الأكاسيد المائية للحديد والألمونيوم ، والكروم ، من وسط حامضي طريقة للفصل ملائمة أكثر من الأيونات الثنائية الشحنة الموجبة الشائعة . ونستعمل طريقة الخللات القاعدية التي فيها يتم المحافظة على الأس الهيدروجيني pH بواسطة المحلول المنظم حامض الخليك - خللات الأمونيوم بصورة واسعة لهذه الغاية . وهناك محاليل منظمة حامضية أخرى تكون جيدة للاستعمال مثل حامض البنزويك - بنزويت - حامض الفورميك - الفورمات ، وحامض السيسانيك - سيسنين . وفيما يلي جدول لقيم الأس الهيدروجيني الذي تترسب عنده بعض الأكاسيد .

جدول قيم pH التي تترسب عندها أكاسيد مائية معينة .

PH	أيون الفلز
11	Mg (II)
9	Ag (I) , Mn (II) La , Hg (II)
8	Ce (III) , Co (II , Ni (II) Cd , Pr . Nd , Y
7	Sm, Fe (II) , Pb
6	Zn , Be , Cu , Cr (III)
5	Al
4	U (VI) . Th
3	Sn (II) . Zr . Fe (III)

الفصل بإستعمال محاليل القواعد القوية :

في المحاليل القاعدية القوية وبوجود العامل المؤكسد مثل بيروكسيد الصوديوم فإن عدداً من العناصر الأمفوتيرية تكون ذائبة ويمكن فصلها عن الأيونات التي تكون رواسباً تحت هذه الظروف . وهناك فصائل تبقى ذائبة مثل الزنك والكروم والفسفاديوم واليورانيوم وفصائل أخرى تكون رواسباً مثل الحديد والكوبلت والنيكل ، وعناصر الأتربة النادرة .

عمليات الفصل علي هيئة كبريتيد :

تكون معظم الكاتيونات كبريتيدات شحيحة الذوبان باستثناء الفلزات القلوية وفلزات الأتربة القلوية . إن هذه الكاتيونات تختلف في قابلية ذوبانها اختلافاً كبيراً ، وبسبب سهولة السيطرة علي تركيز أيون الكبريتيد للمحلول المائي وذلك بواسطة ضبط الأس الهيدروجيني ولذلك فإن الفصل الذي يعتمد علي تكون الكبريتيدات وجد استعمالاً واسعاً . حيث يمكن أن تترسب الكبريتيدات من محلول متجانس ، وإن الأيون السالب يجهز إلي المحلول عن طريق التحلل المائي للناير استاميد .

المرسبات :

إن أيونات الفوسفات والكاربونات والأوكزالات غالباً ما تستعمل بوصفها مرسبات للأيونات الموجبة ، ويكون سلوكها غير انتقائي ، ولذلك فإن فصلاً أولاً يجب أن يسبق استعمالها . وتكون أيونات الكلوريد والكبريتات مفيدة بسبب سلوكها الخاص النسبي ويمكن استخدام الفلوريد لفصل الفضة عن معظم الفلزات في حين تستخدم الكبريتات غالباً لفصل مجموعة من الفلزات التي تشمل علي الرصاص والباريوم والسترونيوم .

طرق الاستخلاص : Methods of Extraction

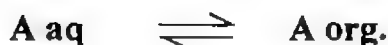
لقد استعملت تقنية الاستخلاص علي نطاق واسع وذلك لفصل المكونات للأنظمة العضوية . مثال ذلك تفصل الأحماض الكاربوكسيلية عن المركبات الفينولية

باستخلاص المحلول اللامائي للنموذج باستعمال المحلول المائي المخفف لبيكاربونات الصوديوم . إن الأحماض الكربوكسيلية يمكن نقلها نقلاً تاماً للطور المائي . في حين تبقى المكونات الفينولية في الطور العضوي .

لقد وجدت أيضاً طرق الاستخلاص تطبيقات مفيدة للمواد مثال ذلك النترات ، والكوريدات والثايوسينات لأعداد كبيرة من الكاتيونات إذ يمكن إستخلاصها مع المذيبات العضوية ، وبالمكان فصل تلك الكاتيونات عن الأملاح التي لا يمكن إستخلاصها . فضلاً عن أن العوامل العضوية المخلبية **Organic chelating agents** لها القابلية على استرداد عدد من الكاتيونات اللاعضوية التي لها القابلية على أن تستخلص بواسطة المذيبات العضوية .

الأساس النظري :

إن الحاجز الفاصل للمذاب بين مذيبين غير ممتزجين يوصف بواسطة قانون التوزيع **distribution law** فإذا افترضنا أن فصائل المذاب **A** موزعة نفسها بين الطورين العضوي والمائي ، فيمكن بيان الإتزان الناتج كما يأتي :



حيث أن **aq** و **org** تشيران إلى الأطوار المائية والعضوية على التوالي . ومثالياً فإن نسبة الفعاليات **A** في الطورين تكون ثابتة ولا تعتمد على الكمية الكلية إلى **A** ، ذلك عند درجة حرارة معلومة .

$$K = \frac{[A_{org}]}{[A_{aq}]}$$

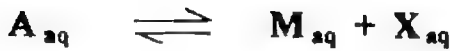
حيث أن ثابت الاتزان **K** هو معامل التوزيع **distribution Coefficient** . وربما يوجد المذاب في قسم من الأنظمة في حالات مختلفة من التجمعات في المذيبين ، فإن الاتزان يصبح .



وإن معامل الحاجز الفاصل يأخذ الشكل .

$$K = \frac{[(AX)_{org}]^y}{[(Ay)_{aq}]^x}$$

ومثال ذلك عند استخلاص الفلز - العضوي المخلبي . **metal organic Chelate** . فإنه من الضروري أن يؤخذ بالحسبان تفكك المخلب في الطور المائي . وعليه فإذا كانت A هي المخلب المستخلص و m و X تمثل أيون الفلز والعامل المخلبي علي التوالي فيجب أن يدرس أيضاً الاتزان الآتي :



$$K_{inst} = \frac{1}{K_1} = \frac{[A_{aq}][X_{aq}]}{[M_{aq}]}$$

وهنا فإن تركيز A في الطبقة العضوية يعتمد أيضاً علي ثابت التكوين للمعقد في الماء وتركيز العامل المخلبي .

وتساعد معاملات التوزيع المحلل الكيميائي علي تعيين شروط التجربة اللازمة لنقل المذاب من أحد المذيبات إلي الآخر . لنفرض أنه لدينا V_{org} مل من المحلول المائي والذي يحتوي علي a مليمول من A وإن هذا المحلول يستخلص مع V_{org} مل من مذيب عضوي غير قابل للامتزاج . وعند التوازن ، فإن X مليمول من A سوف تبقى في الطبقة المائية ، وعليه

$$A_{aq} = \frac{X_1}{V_{aq}}$$

لذلك سوف تتبع

$$A_{org} = \frac{(a - X_1)}{V_{org}}$$

وبالتعويض في معادلة الاتزان وإعادة ترتيبها تحصل على :

$$X_1 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org} + V_{aq}} \right) a$$

إن عدد المليمولات في X_2 التي تبقى بعد عملية الاستخلاص الثانية للماء مع حجم مماثل من المذيب سوف تكون للسبب نفسه كما يأتي :

$$X_2 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org} K + V_{aq}} \right) a$$

وبعد n من الاستخلاصات ، يعطي عدد المليمولات المتبقية بواسطة التعبير .

$$X_n = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org} K + V_{aq}} \right)^n a$$

النسبة المئوية المستخلصة :

إن نسبة التوزيع D ثابتة ولا تعتمد على النسبة الحجمية . فإن كان الحجم المستعمل من المذيب العضوي أكبر فيجب أن تذوب كمية أكثر من المذاب في هذه الطبقة للمحافظة على نسبة التركيز ثابتة ولإشباع نسبة التوزيع . ويساوي الجزء المستخلص من المذاب في حين تكون المليمولات هي المولارية مضروبة بالمليترات وهكذا فإن النسبة المئوية المستخلصة تكون كما يأتي :

$$E = \frac{[S]_{org} V_{org}}{[S]_{org} V_{org} + [S]_{aq} V_{aq}} \times 100$$

علماً أن V_{org} ، V_{aq} هما حجور الطبقات العضوية والمائية علي التوالي . ومن الممكن أن نلاحظ من هذه المعادلة أن النسبة المئوية المستخلصة لها علاقة بنسبة التوزيع .

$$E = \frac{100 D}{D + (V_{aq} / V_{org})}$$

عندما $V_{aq} = V_{org}$

$$E = \frac{100 D}{D + 1}$$

في هذه الحالة إذا كانت D أقل من 0.001 يمكن أن نعتبر المذاب قد حجز كميًا . وأساساً قد يستخلص المذاب كميًا عندما تكون D أكثر من 1000 وتتغير النسبة المئوية المستخلصة من 99.5 إلى 99.9 وذلك عندما تتضاعف D من 500 إلى 1000 .

أنواع الاستخلاص : Types of Extraction

1 - الاستخلاص البسيط : Simple Extraction

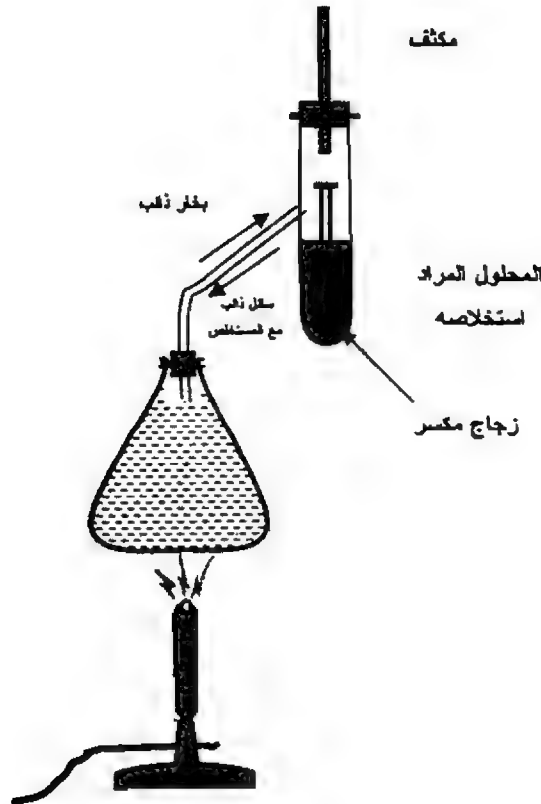
يمكن أن تكون عملية الفصل بالاستخلاص عملية بسيطة ويشترط بأن معامل التوزيع لأحد الفصائل يكون مناسباً (نو الترتيب 10 أو أكبر من ذلك) في حين يكون معامل التوزيع للفصائل الأخرى غير مناسب . وعلي أية حال ومن النموذج بالامكان إجراء فصل جيد إذا كان المعامل الثاني ضمن المدى 0.1 إلى 0.001 (أو أقل) . وتحت هذه الظروف يمكن إجراء الفصل باستعمال ورق الفصل

Sparatory funnel ويمكن استخلاص المحلول الأصلي بكل نجاح باستخدام خمسة إلى ستة أجزاء من المذيب الجديد .

2 - الاستخلاص المستمر أو الشامل :

Exhaustive or catinouns Extraction :

يكون هذا الجهاز مفيداً لإزالة المكونات القابلة للاستخلاص من المكونات التي تكون لها نسب الحاجز الفاصل نسبياً غير مناسبة سوف تفصل بمدة زمنية تستغرق عدة ساعات .



جهاز الاستخلاص المستمر للنموذج

بعض الأمثلة لعمليات الاستخلاص اللاعضوية :

1- الاستخلاص بالمذيب للفلزات :

من أهم تطبيقات الاستخلاص بالمذيب فصل أيونات الفلزات . وخاصة أن كلوريدات الفلزات يمكن أن تستخلص بواسطة الأثير من محلول 6 مولاري حامض الهيدروكلوريك ، وإن أعداداً كبيرة من أيونات الفلزات لا تتأثر أو يستخلص منها كميات قليلة جداً تحت هذه الظروف . فعليه يمكن إجراء عدد من طرق الفصل . منها كميات قليلة جداً تحت هذه الظروف . فعليه يمكن إجراء عدد من طرق الفصل . وإن من أهم هذه الطرق فصل الحديد (III) (ويستخلص منه 99 %) من بين العديد من الكاتيونات . إن الجزء الأكبر من الحديد في نماذج الفولاذ أو خامات الحديد يتم إزالتها بواسطة الاستخلاص حسب أسبقية التحليل لمثل هذه العناصر المختلفة مثل الكروم ، أو الألومنيوم ، أو التيتانيوم ، أو النيكل . تظهر الفصائل المستخلصة علي هيئة $HFeCl_4$. ولقد وجد كذلك أن النسبة المئوية للحديد التي تنقل أي الطور العضوي تعتمد علي كمية حامض الهيدروكلوريك في الطور المائي (إن القليل يزال من المحاليل التي تكون تحت 3 مولاري والتي تكون أعلي من 9 مولاري HCl) وتعتمد كذلك علي كمية الحديد الموجودة وما لم تؤخذ الاحتياطات اللازمة فإن استخلاص الكميات الأثرية من الحديد لا تتم بصورة كلية .

2- استخلاص النترات :

يستخلص قسم من أملاح النترات بصورة انتقائية بواسطة الأثير وكذلك بواسطة المذيبات العضوية مثال ذلك يفصل اليورانيوم عن بقية العناصر مثل الرصاص واليورانيوم بواسطة مستخلص الأثير للمحلول المائي المشبع مع نترات الأمونيوم ويحتوي علي حامض النتريك بتركيز مقارب إلي 1.5 مولاري ، ويجب أن يكون اليورانيوم في الحالة التأكسدية 6 + . كذلك فإن نترات البرموث والحديد (III) يمكن استخلاصها إلي حد معين تحت هذه الظروف .

3- استخلاص المركبات المخيلية :

إن العديد من الكواشف العضوية تكون مركبات مخيلية مع أيونات الفلزات المختلفة ، وتكون هذه المركبات المخيلية غالباً مذابة في هذه المذيبات مثل الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون ، والبنزين والأثير . وعليه فإن الانتقال الكمي للأيونات الفلزية للطور العضوي يكون ممكناً .

إن الكاشف 8 - هيدروكسيد كوينولين له تطبيقات واسعة لعمليات الفصل بواسطة الاستخلاص . وتكون معظم مركبات الفلزات المخيلية لهذا الكاشف مذابة في الكلوروفورم وكذلك في مذيبات عضوية أخرى . ويمكن كتابة التفاعل الذي يظهر عند استخلاص المحلول المائي لأيون فلز ثنائي الشحنة M^{2+} مع مذيب عضوي يحتوي 8 - هيدروكسي كوينولين (يرمز له HQ) كالآتي :



الفصل بواسطة التقطير : Separation by Distillation

إن عملية التقطير تسمح بفصل مكونات المخلوط الذي تكون معاملات التوزيع له بين أطوار المحلول والبخار مختلفة اختلافاً ملحوظاً فإذا كانت أحد الفصائل لها معامل التوزيع أكبر موازنة بالمكونات الأخرى للمخلوط ، فإن عملية الفصل تكون بسيطة . مثال ذلك يمكن أن يفصل الأمونيوم من الأيونات الموجبة الأخرى في محلول مائي بعد تحويله إلى الأمونيا وذلك بواسطة إضافة القاعدة .

يكون معامل التوزيع للأمونيا بين الطور الغازي والمحلول كبيراً وخاصة إذا حسبت حرارة المحلول . وبواسطة إمرار غاز خامل من خلال المحلول ، وبالإمكان إزالة الأمونيا في الطور الغازي باستمرار وغالباً ما يتم جمعها . وتكون هذه العملية مشابهة لعملية الاستخلاص الشامل التي سبق ذكرها .

ويمكن فصل الأنثيمون والقصدير من معظم العناصر وكذلك ، الواحد عن الآخر بواسطة التقطير .

ولا يوجد عنصر يتطاير تحت هذه الظروف ما عدا الجرمانيوم . وبعد إزالة الأرسنيك فإن الماء يقطر وإن غليان الخليط تتراوح بين 155 إلى 165 ° م ، والتي عندما تظهر الإزالة الكمية لثلاثي كلوريد الأنتيمون ، ويجب أن يزداد حامض الهيدروكلوريك المركز إلى المحلول في أثناء عملية التقطير .

ويزداد حامض الفوسفوريك ليكون معقداً مع القصدير (VI) ويمنع التقطير الجزيئي للكلوريد . وبعد أن يتم إزالة الأرسنيك والأنتيمون ، فيمكن فصل القصدير بوصفه رابع البروميد عند درجة 140 ° م وذلك بواسطة حامض الهيدروبروميك إلى المحلول .

الفصل بواسطة الكروموتوجرافيا : Separation by Chromatography

الكروموتوجرافيا تشير إلى العمليات التي تعتمد على الاختلاف في المعدلات rates التي تنتقل فيها المكونات الانفرادية للخليط خلال وسط مستقر تحت تأثير الطور المتحرك .

أنواع الأطوار المتحركة والمستقرة :

تحمل مكونات الخليط في الكروموتوجرافيا من خلال طور سام مستقر بواسطة سائل متحرك أو غاز يسمى بالطور المتحرك . وفي قسم من التطبيقات فإن الطور المستقر هو عبارة عن مادة صلبة ذات تقاسيم صغيرة جداً تحمل على صفيحة زجاجية خفيفة أو أنبوية معدنية . وإن الطور المتحرك يرشح من خلال مادة صلبة تحت تأثير الجاذبية أو نتيجة للضغط . وبالعكس الأخرى فإن الطور المستقر ربما يكون ورقة مسامية أو مادة مطحونة ناعمة والتي تنتشر على صفيحة زجاجية ، ولهذا يكون الطور المتحرك من خلال المادة الصلبة بواسطة التأثير الشعري أو تأثير الجاذبية .

يمكن كذلك أن يكون الطور المستقر سائلاً غير متحرك والذي لا يكون ممتازاً مع الطور المتحرك وهناك طرق متعددة استعملت لتثبيت السائل المستقر في مكانه . مثال ذلك المادة الصلبة ذات التقاسيم الصغيرة التي تكون مغطاة بطبقة رقيقة من

السائل ، ربما تحمل علي صفيحة زجاجية أو أنبوبة معدنية والتي من خلالها يتم ترشيح الطور المتحرك . ومن الطبيعي فإن المادة الصلبة لا تلعب أي دور في عملية الفصل ، وإن وظيفتها فقط لحمل الطور السائل المستقر في مكانه ، وبالمقابل فإن الجدران الداخلية للأنبوبة الشعرية يمكن أن تغطي بطبقة رقيقة من السائل ، إن الطور الغازي المتحرك سوف يجري من خلال الأنبوبة . وأن الطور السائل يمكن أن يحمل كذلك في مكان علي ورقة ليفية أو علي السطح من دقائق مطحونة وناعمة ومحمولة علي صفيحة زجاجية .

نسبة الحاجز الفاصل : The Partition Ratio

تعتمد جميع طرق الفصل الكروماتوجرافي علي الاختلاف في الحد الذي تكون فيه المذيبات حاجزاً بين الطور المتحرك والمستقر . ويمكن أن توصف كميّاً الإزانات المتضمنة بثابت يعتمد علي الحرارة **atemperatur – dependent** constant إن نسبة الحاجز الفاصل أو معامل الحاجز الفاصل **K** هو

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

إذ أن C_s التركيز التحليلي الكلي للمذاب في الطور المستقر و C_m هو تركيز المذاب الكلي في الطور المتحرك .

الوصف العام لعملية الكروماتوجرافيا :

تصنف طرق الكروماتوجرافيا إلي ثلاثة أصناف :-

- 1- التحليل النازل **Elution Analysis** .
- 2- التحليل الأمامي **Frontal Analysis** .
- 3- التحليل بواسطة الإحلال **Displacement Analysis** .

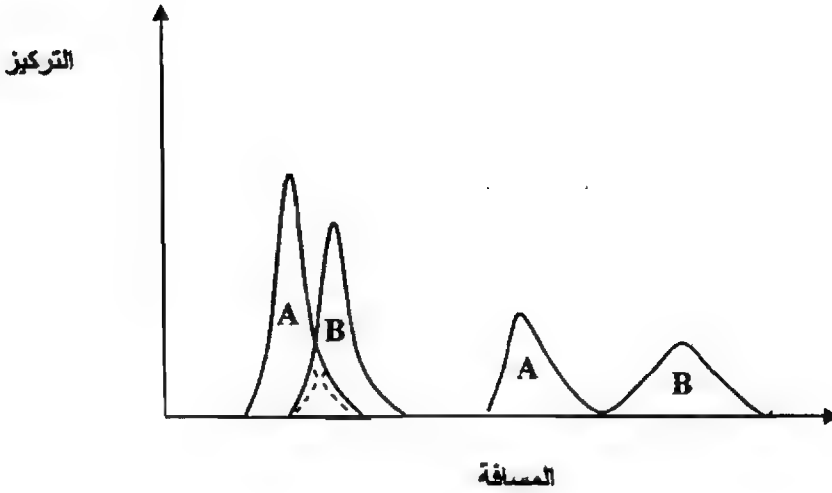
والصنف الأول هو أكثر اتساعاً من بين الطرق الثلاثة ففي طريقة التحليل باستعمال كروماتوجرافيا النزول **Elution chromatography** بداخل جزء أحادي من النموذج المذاب في طور متحرك من أعلى العمود التي توزع فيه مكونات النموذج نفسها بين الطورين . إن إدخال الطور المتحرك يرغم المذيب الذي يحتوي على جزء من النموذج بالنزول إلى أسفل العمود فيكون حاجزاً فاصلاً بين الطور المتحرك وأجزاء جديدة من الطور المستقر . وفي وقت واحد فإن الحاجز بين المذيب الجديد والطور المستقر يظهر بجانب لنموذج الأصلي وبالإضافة المستمرة للمذيب تحمل جزيئات المذاب إلى أسفل العمود على هيئة سلاسل انتقائية مسترة بين الطور المتحرك والمستقر . وبسبب أن حركة المذاب يمكن أن تظهر فقط في الطور المتحرك فعلى أية حال إن معدل السرعة التي ينتقل عندها المذاب تعتمد على الوقت الذي يستغرقه المذاب في ذلك الطور . إن ذلك الجزء من الوقت يكون صغيراً للمذيبات التي لها نسب حاجز الفصل تفضل البقاء في الطور المستقر ويكون كبيراً عندما يكون البقاء في الطور المتحرك أكثر احتمالاً . ومثالاً فإن الاختلاف الناتج في السرعة يجعل المكونات في الخليط تنفصل إلى حزم موضوعة على طول العمود . ويمكن أن يحدث الفصل بإمرار كمية كافية من الطور المتحرك خلال العمود لتحل هذه الحزم المختلفة تمر خارجاً من نهاية العمود والتي يمكن أن تجمع . وبالمقابل فإن العمود الممتلئ يمكن أن يؤخذ ويقسم على أجزاء تحتوي على المكونات المختلفة للخليط .

إن الطريقة التي يغسل فيها المذاب من خلال العمود وذلك بواسطة الإضافة للمذيب الجديد تسمى بالنزول **Elution** . فإذا وضع كاشف **detector** في نهاية العمود الذي يتحسس تركيز المذاب وترسم إشارته بوصفها دالة إلى الوقت (أو الحجم المزداد في الطور المتحرك) ، فيمكن الحصول على سلاسل متماثلة من القمم يسمى بالكروماتوجرام .

نظريات كروماتوجرافيا النزول :

لو فرضنا أن تراكيز المذيبات **A** و **B** على كروماتوجرافيا العمود في أية حالة مبكرة ومتأخرة من النزول . إن نسبة الحاجز الفاصل هو الأكبر في الاثنين وعليه فإن

B يتأخر خلفاً خلال عملية الحركة . وإنه لمن الواضح أن الحركة إلى أسفل العمود يزيد من المسافة بين القمم . وعلي أية حال تصبح كلا الحزم أعرض في الوقت نفسه ، وتقلل من كفاءة العمود بوصفه أداة فصل . لا يمكن تجنب منطقة الاتساع ، وعلي أية حال ولحسن الحظ فإنها تظهر أكثر ببطاً من منطقة الفصل وعليه فمن الممكن أن يجري فصل واضح للفصائل بشرط أن يكون العمود طويلاً . كما في الشكل التالي :



لقد تم تطوير نظريتين لحساب السرعة التي عندها تتحرك منطقة المذاب وتركيزه أو شكله . أحدهما : نظرية الصفيحة **Plate Theory** والأخرى النظرية الحركية . أن النظرية الأخيرة هي النظرية الأكثر فائدة ولذلك فإنها النظرية التي سوف نتعامل معها .

نظرية الصفيحة :

إن كروماتوجرافيا العمود تتألف من سلاسل متميزة ومنفردة ولكن تكون متلاصقة ، وصفيحة ، وطبقات عمودية تسمى بالصفائح النظرية . ويفترض وجود اتزان للمذاب عند كل صفيحة بين الطور المتحرك والمستقر . وإن حركة المذاب والمذيب تظهر كسلاسل بمراحل متعددة من الانتقال من احدي الصفائح إلى التي تليها .

ولقد وجد أن كفاءة كروماتوجرافيا العمود بوصفها أداة فصل تزداد كلما ازداد عدد الإترانات وهذا يعني أنه كلما ازداد عدد الصفائح النظرية . فإن عدد الصفائح النظرية N تستعمل لقياس كفاءة العمود . والمصطلح الثاني وهو الارتفاع المكافئ للصفحة النظرية H ، يخدم كذلك لهذا الغرض . حيث أن العلاقة بين هذين الوسيطتين هي :

$$N = \frac{L}{H}$$

و L هي طول العمود الممتد ويجب أن يلاحظ أن H تقل كلما أصبحت كفاءة العمود أكبر . ولذلك كلما أصبحت H أصغر فإن عدد الإترانات التي تظهر لطول معلوم للعمود تصبح أكثر .

معدل حركة المذاب : Migration rate of Solute

عرفنا وقت البقاء t انه الوقت اللازم لظهور قمة المذاب في نهاية العمود ذي الطول L ، فإن معدل حركة المذاب تعطي بواسطة L / t .

وبالمثل إذا كان t_m تمثل الوقت اللازم لمرور المذاب والذي لم يبق نهائياً في الطور المستقر فإن t_m هي كذلك الوقت اللازم لمعدل الطور المتحرك لمرور الجريئة من خلال العمود ، إن معدل الحركة لهذا النوع من الفصائل هي L / t_m .
وإن معامل الإعاقة **retardation factor** أو نسبة الاستبقاء R (retention ratio) يكون وسيطاً مفيداً في الكروماتوجرافيا الذي هو عبارة عن نسبة حركة جزيئية المذاب بالنسبة إلى نسبة حركة المذيب . ولهذا فإن :

$$R = \frac{L / t}{L / t_m} = \frac{t_m}{t}$$

وهناك مصطلح آخر مفيد في الكروماتوجرافيا هو حجم الاستبقاء V_R (retention volume) والذي يعزي إلى وقت الاستبقاء بواسطة

$$V_R = t_F$$

إذ أن F نسبة الجريان للطور المتحرك . والمكون الذي لا يسترد أو يحتبس بواسطة الطور المستقر ، فإن حجم الاستبقاء V_m يعطي بواسطة

$$V_m = tmF$$

وبتعويض هذه العلاقات في معادلة نسبة الاستبقاء نحصل علي

$$R = \frac{V_m}{V_R}$$

ونفرض الآن أن هناك اتزاناً ديناميكياً في مقطع صغير من منطقة المذاب ، بحيث أن النسبة اللازمة من الوقت في كل من الطورين يساوي النسبة بين كمية المذابات في الطورين كما يلي :

$$\frac{R}{(1-R)} = \frac{C_m V_m}{C_s V_s}$$

إذ أن C_m و C_s هي التراكيز المولارية للمذابات في الطور المتحرك والطور السائل المستقر علي التوالي وإن V_m و V_s هما الحجمان المقابلان في المقطع الذي اختير أي أن :

$$R = \frac{V_m}{V_m + K V_s}$$

ومن الواضح أن معدل الحركة النسبية للمذاب تقل كلما ازدادت نسبة الحاجز الفاصل .
ويمكن حساب الجزء في الطور المستقر (1 - R) .

$$(1 - R) = 1 - \frac{V_m}{V_m + K V_s} = \frac{K V_m}{V_m + K V_s}$$

بعض الأنواع الشائعة من الكروماتوجرافيا :

Common Types of Chromatography :

1- كروماتوجرافيا الغاز - السائل : Gas . Liqwid Chromatography

يكون الطور المتحرك في كروماتوجرافيا الغاز - السائل غازاً خاملاً في حين يكون الطور المستقر سائلاً محملاً على سطح صلب . فيدخل النموذج كغاز من أعلي العمود ، إن هذه المكونات التي لها ذوبانية قليلة في الطور السائل المستقر توزع نفسها بين هذا الطور والطور الغازي حسب قانون الاتزان .

2- كروماتوجرافيا الحاجز الفاصل السائل :

Liquid Partition Chromatography :

إن الطور المستقر من أكثر المواد الصلبة السائدة استعمالاً للكروماتوجرافيا الفاصل الحاجز هو حامض السليسيك أو هلام السليكا . إن هذه المادة تمتص الماء بشدة ، وعليه فإن الطور المستقر يكون مائياً . إن المذيبات القطبية مثل الكحول الألفاتي ، الجلوكوز أو النايتروميثان ، استعملت بوصفها طوراً مستقراً على هلام السليكا وهناك وسائط مساعدة أخرى مثل النشا ، السلسلوز ، الزجاج المطحون ، ولقد استعملت الماء وسوائل عضوية أخرى لإكساء هذه المواد الصلبة . والطور المتحرك قد يكون مذيباً نقياً وخليطاً من المذيبات والتي تكون على الأقل غير ممتزجة جزئياً مع الطور المستقر .

3- كروماتوجرافيا الامتصاص : Adsorption Chromatography

أن الفصل الذي يعتمد علي كروماتوجرافيا الامتصاص تعتمد علي الاتزانات التي تحكم توزيع مختلف فواصل المذاب بين وسطح المادة الصلبة . وهناك اختلافات في ميل المركبات علي الامتصاص ، ومثال ذلك يمكن تمييز علاقة موجبة بين خصائص الامتصاص وعدد مجاميع الهيدروكسيد في الجزيئة ، وتوجد علاقة متشابهة للروابط الثنائية . بحيث أن المركبات التي تحتوي علي عدد من المجاميع الفعالة تكون أكثر قابلية علي البقاء في العمود من غيرها . إن قابلية الامتصاص تقل بالترتيب التالي : الحامضي < الكحول < الكربونيل < الأستر < الهيدروكربون . وتؤثر كذلك طبيعة المادة الممتصة في تعيين رتبة الامتصاص .

4- كروماتوجرافيا التبادل الأيوني : Ion Exchange Chromatography

إن التبادل الأيوني هو عملية يتم بها تبادل الأيونات ذات الإشارات المتشابهة بين المحلول والمادة الصلبة غير الذائبة التي تكون بنماس مع المحلول . وإن عددا من المارد الطبيعية والمحضرة تعمل بوصفها مبادلات أيونية . ومن بين هذه المواد الشائعة الذكر هي الطين والزيوليت .

وتكون راتنجات التبادل الأيوني المحضرة ذات أوزان جزيئية عالية ، ومواد بوليمرية تحتوي علي عدد كبير من المجاميع الفعالة الأيونية لكل جزيئة . وللتبادل الكاتيوني يوجد اختياران ، الراتنجات ذات الحامضية القوية التي تحتوي علي مجاميع حامض السلفونيك (RSO_3H) أو راتنجات ذات حامضية ضعيفة تحتوي علي حامض الكربوكسيليك ($RCOOH$) . ولكن الراتنجات الأخيرة لها تطبيقات أوسع وتحتوي راتنجات التبادل الأيوني علي المجاميع الفعالة الأمينية المتصلة مع جزيئة البوليمر . كما أن المبادلات القاعدية القوية هي رباعية الأمينات ($RN(CH_3)OH$) أن الأنواع الضعيفة القاعدية تحتوي علي الأمينات الثنائية والثلاثية .

5- كروماتوجرافيا الورق : Paper Chromatography

أن كروماتوجرافيا الورق عبارة عن تحويل بسيط للطريقة الكروماتوجرافيا والتي أصبحت أداة تحليل ثمينة للمحلل الكيميائي ففي هذا التطبيق فإن قطعة من الورق الخشن استعملت بدلاً من العمود المعبأ . توضع قطرة من المحلول تحتوي على النموذج عند نقطة ما من الورقة ومن ثم يظهر الانتقال نتيجة للسريان بواسطة الطور المتحرك والمسمى بالكاشف (developer) . تتسبب حركة الكاشف بواسطة القوي الشعرية .

6- كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة : Thin - layer Chromatography

تشابه تقنيات كروماتوجرافيا - النحيفة تقريباً كروماتوجرافيا الورق وعلى أية حال فإن الحاجز الفاصل يظهر على طبقة من مادة ممتصة ذات دقائق صغيرة جداً والمستندة على صفيحة زجاجية . وتشمل المواد الممتصة للكروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة مثل السليكاجيل ، والألمينا والسيلولوز . تحضر . بحيث تحضر صفيحة الطبقة الرقيقة وذلك بواسطة نشر مستحلب لمادة ممتصة (مسحوق جيداً) على سطح صفيحة زجاجية أو على شريحة ميكروسكوب . ونترك الصفحة حتى ثبوت المادة وللعديد من الأغراض ، قد تنشط الصفيحة وذلك بواسطة تسخينها في فرن لعدة ساعات . وأن الدقائق تبقى بدون أي شك مغطاة بغشاء خفيف من الماء . فإذا وزع النموذج بمذيب عضوي فإن التحلل سوف يكون أكثر احتمالاً حاجز فاصل سائل - سائل ومن جهة أخرى فإذا تم تخفيف غشاء السيليكا بالتسخين فإن الحاجز الفاصل سوف يتضمن توازنات الامتصاص السائل الصلب .

وعند الظهور والكشف ينفط النموذج عند نهاية واحدة من الصفيحة ومن ثم يظهر بواسطة تقنية الصعود التي تم وصفها لكروماتوجرافيا الورق . تجري عملية التطهير في حاوية مغلقة مشبعة ببخار المظهر . ومن ثم تجفف الصفيحة وترش بكاشف لكشف المكونات أو بشكل 1 جم تعرض إلى بخار اليود .

7- كروماتوجرافيا الغاز : Gas Chromatography

تعتمد طريقة كروماتوجرافيا الغاز على توزيع مكونات الخليط بين الطور المتحرك والطور الساكن إذ يكون الطور المتحرك غازاً ناقلاً خاملاً **inert ncarrier gas** أما الطور الساكن فيكون أما مادة امتصاص صلبة **solid adsorbent** .

ويعتمد اختيار الغاز الناقل على طبيعة النموذج ونوعية الكاشف المستعمل .
فمثلاً يكون الهيدروجين والهيليوم بالذات مناسبين للاستعمال عندما يكون الكاشف من نوع كاشف التوصيل الحراري وذلك بسبب القدرة العالية التي يملكها هذان الغازان في التوصيل الحراري إذ يسمح ذلك بحدوث تجاوب سريع من قبل الكاشف .

• الأسئلة •

- 1- تكلم بالتفصيل عن معامل التوزيع .
- 2- صف طريقتين رئيسيتين في الاستخلاص بالمذيب لأيونات الفلز . إعط أمثلة لكل واحدة .
- 3- صف عمليات الاتزان في الاستخلاص بالمذيب .
- 4- اقترح طريقة لفصل الأنيلين $C_6H_5NH_2$ قاعدة عضوية من النيتروبنزين $C_6H_5NO_2$.
- 5- وضح الأسس الرئيسية لعمليات الكروماتوجرافيا جميعها .
- 6- صنف ستة أنواع مختلفة من الكروماتوجرافيا وضح الطور الساكن والمتحرك لكل نوع .
- 7- قارن المزايا الحسنة والسيئة لكروماتوجرافيا الورقة وكروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة .
- 8- وضح أسس كروماتوجرافيا الغاز .
- 9 - اذكر أهم المرسبات اللاعضوية مع إعطاء أمثلة .
- 10- ما هي طرق الاستخلاص ؟ اذكر تطبيقات الاستخلاص المهمة .

نعم محمد الش

المصطلحات العلمية

" المصطلحات العلمية "

Absorbed	ممتص
Absorption	امتصاص
Absolute	مطلق
Accuracy	دقة
Accuracy of analysis	الدقة التحليلية
Acidity	حامضية
Acid-base indicator	الدليل الحامضي القاعدي
Acid-base titration	المعايرة الحامضية القاعدية
Acidimetry	طرق المعايرة الحامضية
Acid-storage cell	خلية خزن حامضية
Activity	نشاطية أو فعالية
Activity coefficient	معامل النشاطية
Adsorption indicator	لدليل امتصاصي
Agar	الآجر
Aging of precipitate	إتضاج الراسب بتركه مدة من الزمن
Adsorption	امتزاز
Adsorptivity	إمتزازية
Alkali carths	القلويات الأرضية
Alkali hydroxides	الهيدروكسيدات القلوية
Alkali salts	الأملاح القلوية
Alkali metals	الفلزات القلوية

Alkalimetry	طرق المعايرة القلوية
Alkaline solution	محلول قلوي
Alkalineity	القلوية
Alkaloid	شبه قلوي
Alloy	سبيكة
Alum	شِب
Alumina	أوكسيد الألومونيوم (الأمونيا)
Aluminous	شبه الوميني
Amalgam	ملغم (مزيج فلز بالزئبق)
Ammonia	أمونيا (غاز النشادر
Ammonia liquid	سائل الأمونيا
Ammonium chloride	كلوريد الأمونيوم
Ammonium hydroxide	هيدروكسيد الأمونيوم
Ammonium sulphate	كبريتات الأمونيوم
Ammonium sulphide	كبريتيد الأمونيوم
Analyse	يحلل
Analysed sample	نموذج محلل
Analysis	تحليل
Analysis (Chemical)	تحليل كيميائي
Analysis (qualitative)	تحليل نوعي
Analysis (quantitative)	تحليل كمي
Analysis (volumetric)	تحليل حجمي
Analyst	محلل

Analytical	تحليلي
Analytical balance	ميزان تحليلي
Analytical chemistry	كيمياء تحليلية
Analytical method	طريقة تحليلية
Analytical reactions	تفاعلات تحليلية
Analytical separation	الفصل التحليلي
Analytical weights	أوزان تحليلية
Angstrom	جزء من 100 مليون من السنتيمتر
Anhydride	انهيدريد (بلا ماء)
Anhydrite	لامائي (خال من الماء)
Anion	أنود (مصعد) (قطب موجب)
Anodic oxidation	أكسدة أنودية
Anodic process	عملية أنودية
Anodic reactions	تفاعلات أنودية
Anodic waves	موجات أنودية
Anti - oxidation	ضد التأكسد
Apparent dissoiation	التفكك الظاهري
Apparatus	جهاز ، أجهزة
Approximate	تقريب
Aqua	ماء
Aqua distilled (a.d)	ماء مقطر
Aqua Regia	الماء الملكي
Aqueous	مائي

Aqueous extract	مستخلص مائي
Aqueous solution	محلول مائي
Argentometry	طريقة المعايرة بمحاليل الفضة
Asbestos	اسبستوس
Ashless filter paper	ورقة ترشيح عديم الرماد
Assoriation	تجمع
Atmospheric pressure	الضغط الجوي
Atomic absorption	الامتصاص الذري
atomic spectra	الأطياف الذرية
Atomic mass	كتلة ذرية
Atomic weight	الوزن الذري
Autolysis	إتحلال ذاتي
Automatic titration	المعايرة الذاتية
Auxiliary electrode	قطب إضافي
Balance	ميزان
Band spectrum	طيف شريطي
Back titration	المعايرة العكسية
Basicity	قاعدية
Base strength	قوة القاعدة
Battery	بطارية
Beakers	أقداح
Beckmann thermometer	ترمومتر بكمان
Benzidine	مركب البنزيدين

Bias	إتحيلز
Bicarbonate ion (HCO_3^-)	أيون البيكربونات
Biiodate ion	أيون الباي آيودات (آيودات حامضية)
Bismuthate reagent	الكاشف البيزموثاتي
Blank test	التحليل الخالي
Blank analysis	التقدير الضابط
Borax	بوراكس
Brine	ماء ملحي
Bunble	فقاعة
Buchner funnel	قمع بخنر
Buffer solution	محلول منظم
Buffer action	فعل المحلول المنظم
Buffer capacity	سعة المحلول المنظم
Burning	إحراق
Burette	سحاحة
C (Centigrade)	درجة الحرارة المئوية
Calcine	يحرق
Calibrate	عاير
Calibrated	معاير
Calibrated burette	سحاحة معايرة
Calibration	معايرة ، تدريج
Calibration curve	منحني المعايرة
Calibration factor	عامل المعايرة

Calibration test	إختبار المعايرة
Calomel electrode	قطب الكالوميل
Cathode	كاثود أو مهبط أو قطب سالب
Cathodic process	عملية كاثودية
Cation	كاتيون (أيون موجب الشحنة)
Caustic soda	الصودا الكاوية
Cell	خلية
Cell battery	بطارية خلايا
Cell Connector	موصل الخلايا
Cell , Daniell	خلية دانيال
Cell , Fuel	خلية وقود
Cell , Potential	جهد الخلية
Cell , storage	خلية خزن
Cell , Voltaic	خلية فولتائية
Centrifuge	جهاز الطرد المركزي
Central atom	نرة مركزية
Ceramies	خزفيات
Chelometric titrate	طريقة المعايرة بتكوين المركبات المخلبية
Chemical analysis	تحليل كيميائي
Chemical deviation	إحتراف كيميائي
Chemicals	المواد الكيميائية
Chemical equilibrium	الإتزان الكيميائي
Chemical factor	المعامل الكيميائي

Chemical literature	المراجع الكيميائية
Chemical potential	الجهد الكيميائي
Chemical reduction	الإختزال الكيميائي
Characteristic	مميز ، خاص
Characteristic property	صفة مميزة
Chelate compound	مركب مخلبي
Chelating agent	كاشف مخلبي
Charcoal	فحم نباتي أو حيواني
Charcoal , activated	فحم نباتي منشط
Chlorate	كلورات
Cleaning solution	محلول الغسيل
Coagulation	تخثر
Colloid	غروي
Colour change interval	فاصلة التبدل اللوني
Colorimeter	المقياس اللوني
Colourimetric analysis	التحليل الكيميائي بالطريقة اللونية
Combustion	اشتعال
Common ion	الأيون المشترك
Complementary colour	اللون المتمم
Completeness of precipitation	اكتمال الترسيب
Complex ion	أيون معقد
Complexes	معقدات
Complex formation	تكوين المعقد

Complex materials	المواد المعقدة
Complexmetric titration	طرق المعايرة بتكوين المعقدات
Complexing agent	كاشف تعقيد
Components	أجزاء
Composition	تركيب ، تكوين
Concentration	تركيز
Concentrated	مركز
Conical flask	دورق مخروطي
Constant of stability	ثابت الاستقرار
Constant of hydrolysis	ثابت التحلل المائي
Conjugate acid	الحامض المرافق
Conjugate acid – base	الأزواج الحامضية القاعدية المترافقة
Contamination of precipitates	تلوث الرواسب
Conversion	تحويل
Correction	تصحيح
Coprecipitation	الترسيب المشترك
Criteria	معايير
Crucible	خزفة
Crushing of sample	تكسير النموذج
Crystalline precipitate	راسب بلوري
Crystal	بلورة
Current – voltage curve	منحني – الجهد والتيار
Current variations	تغيرات التيار

Curve	منحني
Decantation	السكب من وعاء آخر
Decomposed	إزالة الكربون أو الفحم المترسب
Decomposition	تحلل
Decontaminant	مزيل التلوث
Degree of accuracy	درجة الدقة
Degradation	تحلل
Degree of dissociation	درجة التفكك
Degree of freedom in data	درجة التغير في المعطيات
Degree of hydrolysis	درجة التحلل المائي
Degree of ionization	درجة التأين
Deformation	تشويه
Dehydration	إزالة الماء
Dehydration agents	عوامل ترعرع الماء
Density	كثافة
Deoxidization	إزالة الأكسدة
Dessicator	جهاز التجفيف
Deviation	إتحراف
Deviation , mean	متوسط الإتحراف
Deviation , minimum	النهائية الصغرى للإتحراف
Deviation , relative	الإتحراف النسبي
Deviation , standard	الإتحراف القياسي
Dilution	تخفيف

Dilution law	قانون التخفيف
Dilution effect	تأثير التخفيف
Differential titration	المعايرة التفاضلية
Diffusion current	تيار الانتشار
Digestion	هضم
Direct titration	المعايرة المباشرة
Direct weighing	الوزن المباشر
Displacement titration	المعايرة بالإزاحة
Dissociation constant	ثابت التفكك
Dispersion	تشتت
Dry of sample	تخفيف النموذج
Earth alkali metal	الفلزات القلوية الترابية
EDTA	محلول الإديتا
EDTA titration	المعايرة بمحلول الإديتا
Electro gravimetric analysis	التحليل الوزني الكهربائي
Electrolysis	التحلل الكهربائي
Electrolyte	الكتروليت ، المنحل بالكهرباء
Electrolyte concentration effect on Coagulation of colloids	تأثير تركيز الإلكتروليت في تخثر الغرويات
Elemental analysis	تحليل العناصر
Extraction	استخلاص
Extactional separation	الفصل بالاستخلاص
Exothermic	طارد الحرارة

End point	نقطة الانتهاء
Emission spectrum	طيف الانبعاث
Emuloifier	مستحلب
Emulsify	حول الي مستحلب
Emulsifying agent	عامل استحلاب
Emulsion	مستحلب
Emulsion , colloidal	مستحلب غروي
Emulsoid	مستحلبات ، شبه مستحلب
Endothermic	ماص للحرارة
Equivalent point	نقطة التكافؤ
Equivalent weight	وزن مكافئ
Error	خطأ
Error in analysis	خطأ في التحليل
Error absolute	خطأ مطلق
Error , approximation	خطأ التقريب
Error limit	حد الخطأ
Error percentage	خطأ مئوي
Fajan's indicators	دلائل فالجان
Feasibility of titration	مدي صلاحية المعايرة
Ferric alum	شب الحديد
Filterability	القابلية علي الترشيح
Filterate	راشح
Filteration	ترشيح

Filter paper	ورق الترشيح
Filters	مرشحات
Fine grinding	طحن ناعم
Flame	لهب
Flame tests	اختبارات اللهب
Flame photometry	الطريقة الضوئية باللهب
Fluid	مائع
Fluorescein	فلورسين
Fluorescence	فلورة ، بريق
Fluorescent indicator	دليل فلوري
Flow	سريان ، اتسياب
Flux	تدفق
Foam	رغوة
Fractional crystallization	تبلور تجزئي
Fractional distillation	تقطير تجزئي
Fractional precipitation	ترسب تجزئي
Fractionation	تجزئي
Free energy	طاقة حرة
Freezing	تجميد ، تجمد
Fuel cell	خلية الوقود
Fuming nitric acid	حامض النتريك المدخن
Fundamental	أساسي
Fundamental units	وحدات أساسية

Fundamental principles	مبادئ أساسية
Funnel	قمع
Furnace	فرن
Fuse	صهر
Fusibility	قابلية الانصهار
Fusion	انصهار
Gel	جيل
Gelation	تجمد الغروائيات
Glass (pyrex)	زجاج البيركس
Glass electrode	قطب زجاجي
Glass ware	أوعية زجاجية
Gooch crucible	بودقة مثقبة ذات مسامات
Graduated cylinder	أسطوانة مدرجة
Graduated vessel	وعاء مدرج
Graduation error	خطأ التدرج
Gram – equivalent	مكافئ جرامي
Gram – formula weight	وزن صيغة جرامي
Gram – atomic weight	وزن ذري جرامي
Granule	حبيبي
Graphite crucible	بودقة جرافيتية
Graphite electrode	قطب جرافيتي
Gravimetric analysis	تحليل وزني
Gravimetric factor (g.f)	معامل وزني

Grinding	طحن
Ground bottom flask	دورق منبسط القاعدة
Hardness	عسرة
Hard water	ماء عسر
Homogeneous precipitation	ترسيب متجانس
Hot plate	صفحة حارة
Humidity	رطوبة
Hydrate	هيدرات ، تمياً
Hydrolysis	تحلل مائي
Hydrolysis constant	ثابت التحلل
Hydrophile	مادة ماصة للماء
Hydrophilic colloid	غرواني محب للماء
Hydrophobe	مادة كارهه للماء
Hydroscopic substance	مادة ممتصة الرطوبة
Identification	تشخيص
Ignite	أحرق
Ignition	تحميص
Ignition of precipitate	احراق الرواسب في درجة حرارة عالية جداً
Indicator	دليل
Indicator	دليل ، كاشف
Infra red radiation	اشعاع تحت الحمراء
Insoluble	عديم الذوبان
Instrumental Analysis	التحليل الآلي

Interionic attraction	التجاذب بين الأيونات
Interference	تداخل
Iodimetry	طرق المعايرة اليودية
Ionization	تأين
Ionization constant	ثابت التأين
Ionization potential	الجهد الأيوني
Iron wire	سلك حديد
Leaching	غسل بالانزابة
Limits of detection	حدود الكشف
Limestone	حجر الكلس
Line spectra	الأطياف الخطية
Masking agent	كاشف الحجب
Match colour	توافق لوني
Maximum	نهاية عظمى
Maximum value	القيمة القصوى
Mean	متوسط ، وسط
Mean absolute error	معدل الخطاء المطلق
Mean , arithmetical	الوسط الحسابي
Mean , deviation	متوسط الانحراف
Mean difference	متوسط الفرق
Mean error	متوسط الخطأ
Mean value	القيمة الوسطية
Measure	علير

Measure device	وسيلة قياس
Measure , liquid	مقياس السوائل
Measurement	قياس
Measuring cylinder	اسطوانة مدرجة
Measuring error	خطاء في القياس
Measuring flasks	دوارق قياس
Melt	صهر
Melting	اتصهار
Melting point	نقطة الانصهار
Membrane	غشاء
Metallic indicator	دليل فلز لوني
Metalloid	شبه فلز
Metamorphic	متحول الشكل
Method	طريقة
Methyl Blue	أزرق الميثيل (دليل)
Methyl orange	برتقالي الميثيل (دليل)
Methyl red	احمر الميثيل (دليل)
Methyl yellow	أصفر الميثيل (دليل)
Methyl violet	بنفسج الميثيلين (دليل)
Microanalysis	التحليل بالعينات الصغيرة جداً
Microbalance	ميزان حساس جداً
Microscopical analysis	التحليل الميكروسكوبي
Mineral	معني

Mineral analysis	تحليل المعادن
Minor analysis	تحليل المحتويات الثانوية
Mohrs salt	ملح مور
Moisture	رطوبة
Moisture content	محتوي الرطوبة
Molecular weight	الوزن الجزيئي
Molecular volume	الحجم الجزيئي
Molecular dissociation	تفكك جزيئي
Monochromatic light	ضوء أحادي اللون
Monochromatic radiation	اشعاع أحادي الموجة
Mortar	هاون
Muffle furnace	فرن لهب
N (normal)	عيارى (التركيز)
Net weight	الوزن الصافى
Net contents	صافى المحتويات
Neutralization	تعادل
Non – aqueous solution	محلول لامائى
Non – metal	عنصر لا فلزى
Non – volatile	غير متطاير
Normal concentration	تركيز عيارى
Normality	عيارية
Normal error curve	منحنى الخطأ الطبيعى
Odour	رائحة

Odourless	عديم الرائحة
Optimal conditions	ظروف مثلى
Oxidant , Oxidation	مؤكسد
Oxidation number	رقم أو عدد التأكسد
Oxidation potential	جهد التأكسد
Oxidation – reduction indicator	دليل تأكسدي - اختزالي
Oxidation – reduction reaction	تفاعل تأكسدي - اختزالي
Oxidizable	قابل للتأكسد
Oxidize	يؤكسد
Oxidizing agent	عامل مؤكسد
Oxidizing flame	لهب مؤكسد
Percentage Concentration	التركيز المئوي
Personal error	خطأ شخصي
Phenol red	أحمر الفينول (دليل)
Phenolphthalein	الفينولفثالين (دليل)
pH – meter	مقياس الأس الهيدروجيني
Photometer	مقياس التحليل الضوئي
Photometric	المعايرة الفوتومترية
Pipette	ماصة
Platinum crucible	بوقنة البلاتين
Potentiometer	مقياس فرق الجهد
Potentiometric titration	المعايرة الجهدية
Precipitation	ترسيب

Precipitant

مرسب

Precipitation from Homogeneous Solution (PFHS)

الترسيب من محلول متجانس

Precision balance

ميزان بالغ

Primary standard

معيار أولي

Proportional error

الخطأ التناسبي

Pyrolysis

اتحلال حراري

Polarography

البولاروجرافيا

Poroelain Crucible

بوقعة خزفية

Porcelain wares

أدوات خزفية

Post precipitation

ترسيب لاحق

Quality

نوعية

Qualitative Analysis

التحليل النوعي

Qualitative test

اختبار نوعي

Quantitative

كمي ، مقداري

Quantitative analysis

التحليل الكمي

Quarz ceucible

بوقعة كوارتزية

Quinolin yellow

اصفر الكونيولين (دليل)

Raclioanalytical chemistry

الكيمياء التحليلية الاشعاعية

Radiometric titration

المعايرة بالطريقة الاشعاعية

Range

مدي

Rare

نادر

Rare earth metals

الفلزات الترابية النادرة

Rare earth minerals	معادن الفلزات الترابية النادرة
Rate earth oxide	أكاسيد الفلزات الترابية النادرة
Rate	معدل
Rate of oxidation	معدل أو سرعة التأكسد
Rate of reaction	معدل سرعة التفاعل
Reactants	المواد الداخلة في التفاعل
Reaction	تفاعل
Reaction mechanism	آلية التفاعل
Reagent	كاشف - مفاعل
Recrystallization	إعادة التبلور
Reduce	يختزل
Reduced	مختزل
Reducing agent	عامل إختزال
Reducing flame	لهب مختزل
Reflux condenser	مكثف عاكس
Refining	تكرير
Refining process	عملية التكرير
Rejection of results	إهمال النتائج
Remains	بقايا
Removal of contaminants	إزالة الملوثات
Repeatability	تكرارية
Report	تقرير ، بيان
Residue	راسب

Residua	متخلفات
Residual ash	الرماد المتبقى
Residual errors	أخطاء متبقية ولا يمكن تلافيها
Resonance	رنين
Resorb	الممتص ثلثية
Round bottom flask	دورق كروي القاعدة
Rubber tube	أنبوب مطاطي
Safety	أمن ، سلامة
Salt	ملح
Salting out	فصل بالتلميح
Sample	عينة
Sand	رمل
Sand bath	حمام رملي
Saturate	شبع
Saturation	اشباع ، تشبع
Saturated solution	محلول مشبع
Scale	مقياس
Scale error	خطأ القياس
Schematic	تخطيطي
Sealed tube	أنبوب مغلق
Selective	انتقائي
Selective reaction	تفاعل انتقائي
Selectivity	انتقالية

Seed crystal	بلورة بدء التبلور
Semi micro – qualitative analysis	تحليل نوعي شبه دقيق
Sensitive	حساس
Sensitive balance	ميزان حساس
Sensitive reaction	تفاعل حساس
Sensitivity	حساسية
Separation	فصل
Separating funnel	قمع فصل
Silver reduction	الاختزال بالفضة
Single pan balance	ميزان احادي الكفة
Single beam photometer	فوتومتر احادي الحزمة
Soda ash	رماد الصودا
Soda , Caustic	الصودا الكاوية
Soda lime	جير الصودا
Solid solution	محلول صلب
Solubility	ذوبانية
Solubility curve	منحنى الذوبانية
Soluble	قابل للذوبان
Solute	المذاب
Solution	محلول
Solution aqueous	محلول مائي
Solution Colloidal	محلول غرواتي
Solvate	تذائب

Solvent	مذيب
Solvent extraction	الاستخلاص بالمذيبات
Sorption	امتصاص
Specific gravity	الوزن النوعي
Spectrum	طيف
Spectrum absorption	طيف الامتصاص
Spectrum analysis	التحليل الطيفي
Spectrum analyzer	محلل طيفي
Spectrum , (emission)	طيف الانبعاث
Spectrometer	مقياس الطيف
Spectrophotometer	فوتومتر طيفي
Stable stability	مستقر
Standard solution	ثبات
Standardization	محلول
Standard deviation	معاييرة
Standard samples	الانحراف القياسي
Starch	نماذج قياسية النشا (دليل)
Steam bath	حمام بخاري
Standard temperature and pressure (S . T . P)	درجة الحرارة والضغط القياسيين
Stirring	تقليب
Substitution	استبدال
Summation of analytical results	مجموع النتائج التحليلية

Supernatant liquid	السلال الراق فوق الراسب
Supersaturated solution	محلول فوق المشبع
Surface tension	الشّد السطحي
Suspension	معلق
Suspensoid	شبه معلق
Symmetry	تمائل
Synthetic resin	الراتجات الاصطناعية
Talc	سليكات الماغسيوم (التلك)
Temporary Hardness	العسرة المؤقتة
Test	فحص ، اختبار
Testing of weights	فحص الأوزان
Thermal methods of analysis	طرق التحليل الحرارية
Thermometer	مقياس درجة الحرارة
Thermometric	طرق المعايرة الحرارية
Thymol blue	التمويل الأزرق (دليل)
Titer = Titre	عيار حجمي
Titration	معايرة
Titration Curve	منحني المعايرة
Titrimetric analysis	التحليل الكمي العياري
Titrimetry	طريقة التحليل الكمي بالمعايرة
Total acidity	الحموضة الكلية
Trace element	عناصر نادرة
Transition metal	فلز انتقالي

True solution	محلول حقيقي
Turbidity	نقل
Turbidity	تعكر
Turbidimetric analysis	طريقة التحليل بقياس التعكر في محلول معلق
Ultramicro analysis	تحليل المقادير فائق الصغر
Ultra – violet absorption spectrometry	طريقة قياس طيف الامتصاص الأشعة فوق البنفسجية
Ultra – violet spectrum	طيف الأشعة فوق البنفسجية
Unsaturated	غير مشبع
Unstable compound	مركب غير مستقر
Vacuum distillation	التقطير الفراغي
Vapour pressure	ضغط البخار
Variance	تباين
Vaseline	الفازلين
Ventilation	تهوية ؛ تجديد الهواء
Viscosity	لزوجة
Visible radiations	اشعاعات مرئية
Visible spectrum	طيف مرئي
Volatilization	تطاير
Voltmeter	مقياس الفولتية
Volumetric	حجمي
Volumetric analysis	التحليل الحجمي
Volumetric flask	دورق حجمي

Volumetry	طريقة التحليل الحجمي
Washing bottle	قنبنة الغسيل
Washing of precipitate	غسل الراسب
Water bath	حمام مائي
Water content	المحتوي المائي
Water hardness	عسرة الماء
Water of crystallization	ماء التبلور
Water of hydration	ماء التنيف
Water – soluble	ذائب في الماء
Wave length	الطول الموجي
Weak acid	حامض ضعيف
Weak base	قاعدة ضعيفة
Weighing bottle	قنبنة الوزن
Weights	أوزان
Wool , glass	صوف الزجاج
X – ray	الأشعة السينية
X – ray spectrometer	مقياس طيف الأشعة السينية
Yield	الناتج
Zeolite	مركب من سليكات الألومونيوم الممينا مع الصوديوم أو الكالسيوم
Zeolite process	طريقة الزيوليت لإزالة عسرة الماء

اللاحق

" الملاحق "

جدول (1) خواص بعض الأحماض والقواعد

العلارية التقريبية	الكثافة	النسبة المنوية	الوزن المكافئ	الصيغة	المادة
17.5	1.05	99.5	60.05	CH_3COOH	حامض الخليك
11.0	1.18	35.0	36.50	HCl	حامض الهيدروكلوريك
26.5	1.15	46	20.01	HF	حامض الهيدروفلوريك
16.0	1.42	71-70	63.03	HNO_3	حامض النيتريك
-	-	-	630.3	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	حامض الأوكزاليك
11.6	1.66	70	110.47	HClO_4	حامض البركلوريك
36	1.84	96	49.04	H_2SO_4	حامض الكبريتيك
44	1.69	85	32.67	H_3PO_4	حامض الفوسفوريك
14.3	0.88	27	17.03	NH_3	أمونيا
-	-	-	56.10	KOH	هيدروكسيد البوتاسيوم
-	-	-	40.06	NaOH	هيدروكسيد الصوديوم

**جدول (2) بعض المواد القياسية الأولية
للأحماض والقواعد**

نوع الدليل	الصيغة	الوزن المكافئ	الصيغة	مادة قياسي أولية
فينولفثالين	حامض ضعيف	204.22	$C_6H_4(COOH)(COOK)$	فثالات البوتاسيوم الحامضية
فينولفثالين	حامض قوي	97.1	NH_2SO_4H	حامض الكبريتيك
فينولفثالين	حامض قوي	389.93	$KH (IO_3)_2$	أيودات البوتاسيوم الحامضية
فينولفثالين	حامض ضعيف	122.12	C_6H_5COOH	حامض البنزويك
فينولفثالين	حامض ضعيف	112.08	$C_6H_5OCOCH_3$	أرثوكلور حمض البنزويك
فينولفثالين	حامض ضعيف	156.57	$C_6H_4Cl(COOH)$	حامض الفلورميك
المثيل الأحمر	قاعدة ضعيفة	190.72	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	البوراكس
المثيل البرتقالي	قاعدة	53.00	Na_2CO_3	كربونات الصوديوم
بروموفينول الأخضر	قاعدة ضعيفة	100.12	$KHCO_3$	كربونات البوتاسيوم الحامضية

جدول (3) عدد من المواد القياسية
الأولية الفضية

الوزن المكفى	الصيغة	مادة قياسية أولية
58.45	NaCl	كلوريد الصوديوم
74.56	NaCl	كلوريد البوتاسيوم
169.89	AgNO ₃	نترات الفضة
107.88	Ag	الفضة
322.61	Hg (NO ₃) ₂	نترات الزئبق
49.04	K ₂ Cr ₂ O ₇	دايكرومات البوتاسيوم
27.84	KBrO ₃	كرومات البوتاسيوم
53.50 • 3567	KIO ₃	أيودات البوتاسيوم
32.50	KH (IO ₃) ₂	يوريد البوتاسيوم الحامضي
67.01	Na ₂ C ₂ O ₄	لوكرات الصوديوم

جدول (4) جهود الاختزال القياسية لبعض المواد عند 25°

وتركيز M 1 وضغط جوي واحد

حالة التأكسد	نصف التفاعل	E° (Volt)
$S_2O_8^{2-} SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01
$H_2O_2 H_2O$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.78
$MnO_4^- Mn^{+2}$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$	1.51
$Cl_2 Cl^-$	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-} Cr^{+3}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O$	1.33
$MnO_2 Mn^{+2}$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{+2} + 2H_2O$	1.23
$O_2 H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23
$Ag^+ Ag$	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.80
$Hg_2^{+2} Hg$	$Hg_2^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	0.79
$Fe^{+3} Fe^{+2}$	$Fe^{+3} + e^- \rightleftharpoons Fe^{+2}$	0.77
$I_2 I^-$	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.54
$Cu^{+2} Cu$	$Cu^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.34
$H^+ H_2$	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Sn^{+2} Sn$	$Sn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	- 0.14
$Fe^{+2} Fe$	$Fe^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	- 0.44
$Cr^{+3} Cr$	$Cr^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	- 0.74
$Zn^{+2} Zn$	$Zn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	- 0.76
$Al^{+3} Al$	$Al^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	- 1.66
$Mg^{+2} Mg$	$Mg^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	- 2.37
$Na^+ Na$	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	- 2.71
$Ca^{+2} Ca$	$Ca^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	- 2.87
$Li^+ Li$	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	- 3.05

المراجع

"المراجع"

- 1- "أسس التحليل الحجمي" د. عيسى مصطفى عيسى وآخرون . مكتبة القاهرة الحديثة - القاهرة - مصر 1968 .
- 2- "الكيمياء التحليلية" د. عبد الخالق السباعي ، د. جمال الدين طنطاوي ، د. نبيلة بكري ، د. عبد السلام محمد مرعي . دار المطبوعات الجديدة - القاهرة مصر 1974 .
- 3- "الكيمياء التحليلية الكمية" د. مجيد محمد علي القيسي ، د. جواد سلمان البديري . د. عالية حسن يسار . د. كنعان جميل ، د. سامي طوبيا جامعة بغداد 1978 .
- 4- "الأساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية - التحليل الحجمي والوزني" د. هادي عوض . د. جواد سلمان البديري . د. صالح سعيد ، د. عبد الكريم الشلال . جامعة بغداد . 1982
- 5- "الكيمياء التحليلية" أ. كريشكوف ، أ. يارسالاقتسيف . دارمير للطباعة والنشر - روسيا . 1982 (الجزء الأول)
- 6- "الكيمياء التحليلية" أ. كريشكوف ، أ. يارسالاقتسيف . دارمير للطباعة والنشر - روسيا . 1982 (الجزء الثاني)
- 7- "أسس الكيمياء التحليلية" د. مؤيد قاسم العبايجي ، د. ثابت سعيد الغبشة . جامعة الموصل . كلية التربية _ الموصل 1983
- 8- "الكيمياء التحليلية" د. دونالد ، د. بيتر زبك ، زكلايد . د. فرانك منشورات مجمع اللغة العربية الأردني 1984

- 9- " التحليل الوصفي والحجمي " د . ثابت سعيد الغبشة ، د . مؤيد قاسم
العبا جي . جامعة الموصل - 1985
- 10- " مقدمة في الكيمياء التحليلية والفيزيائية " د . مهدي ناجي الزكدم -
جامعة البصرة 1986
- 11- " التحليل الكيميائي في الصناعة " ف . بوسيبكاكو . ن . فاسينا . دار
مير للطباعة والنشر _ روسيا . 1987
- 12- " التحليل النوعي غير العضوي " د . صلاح الدين مصطفى سلطان ، د .
محمد بن عبد العزيز الحجامي - جامعة الملك سعود
1987
- 13- الكيمياء التحليلية - التحليل الحجمي والوزني " د . إبراهيم زامل الزامل
وآخرون جامعة الملك سعود . الرياض 1988
- 14- " الكيمياء التحليلية " د . محمود أبو دان . جامعة حلب 1989
- 15- " مبادئ الكيمياء التحليلية " د . محمد عيد سمرة ، د . خليل محمود طيبيل
. جامعة عمر المختار 1992 .
- 16- " الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي " د . إبراهيم زامل الزامل . دار
الخريجي للنشر والتوزيع - الرياض 1996
- 17- " الكيمياء التحليلية " د . محمد علي خليفة الصالح . جامعة الملك سعود
الرياض 1997 .
- 18- " الكيمياء التحليلية الحجمية " د . يحيى محمد الشعبي ، د . عبد الله
عوض بالميسي ، د . محمد عبد القادر خطاب . جامعة
صنعاء 1997
- 19 - " الكيمياء التحليلية " د . عبد الحكيم طه قنديل . دار الفكر العربي ز
القاهرة 2002

- 20 - " أسس الكيمياء الفيزيائية " أ . د . محمد مجدي واصل . دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة - 2003 .
- 21 - " التحليل الآلي في الكيمياء التحليلية " د . مؤيد قاسم السعياجي . د . محمد صالح . عبد القادر الحافظ . الدار العلمية الدولية للنشر والتوزيع ودار الثقافة للنشر والتوزيع . عمان 2002
- 22 - " مبادئ الكيمياء العامة " أ . د . محمد مجدي واصل . دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة - 2003 .

المحتويات

" المحتويات "

الصفحة

7 * الإهداء
11 * المقدمة
15 الباب الأول : علم الكيمياء التحليلية
16 * تصنيف الكيمياء التحليلية
16 - أولاً : التحليل النوعي أو الوصفي
16 - ثانياً : التحليل الكمي
16 1- التحليل الوزني
17 2- طرق التحليل الحجمي
17 أ - طريقة المعايرة
18 ب - التحليل الغازي
18 - ثالثاً : طرق التحليل الآلي
19 1- انبعاث الطاقة الضوئية
19 2- امتصاص الطاقة الضوئية
20 3- الطرق الكهربائية
20 4- التحليل الكهروماتوجرافي
21 5- طرق مختلفة
23 * إرشادات معملية
23 - تنظيف الأدوات الزجاجية
24 - استعمال أدوات القياس الحجمي

24 السحاحات
25 الماصات
26 الدوارق الحجمية
26 الأدوات الخزفية
26 الأدوات البلاستينية
27 - العمليات المعملية الشائعة
27 نقل السوائل من الكؤوس
27 عملية الترشيح
28 الترشيح تحت تأثير الجاذبية
28 الترشيح بالتفريغ الجزئي
29 عملية الغسيل
30 التجفيف واستخدام المجفف
30 حرق الراسب
31 تسجيل البيانات
32 * الأسئلة

35 الباب الثاني : الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل

35 أ - أخطاء آلية
36 ب - أخطاء ناتجة عن طبيعة طريقة التحليل
36 ج - أخطاء تشغيلية
36 د - أخطاء شخصية
37 * الوسط الحسابي
38 * الوسيط الحسابي
38 * المنوال

38	• مقاييس التشتت
39	• المدى
39	• الانحراف المتوسط
40	• الانحراف المعياري
43	• تصنيف الأخطاء
44	• التوزيع الطبيعي
46	• إختبار Q
48	• الارتباط
51	• معادلة الميل
54	• الأسئلة

57 الباب الثالث : الذوبانية وحاصل الإذابة

57	• ذوبان الأملاح الأيونية
57	• ذوبان المركبات التساهمية
58	• حاصل الإذابة
59	• تطبيقات حاصل الإذابة علي عملية الترسيب
59	1- الترسيب
60	2- ذوبان الرواسب
60	3- منع عملية الترسيب
63	• العوامل التي تؤثر علي حاصل الإذابة
63	1- درجة الحرارة
64	2- طبيعة الراسب
65	3- حجم دقائق الراسب
66	4- تأثير المذيب

66	5- تأثير الأيون المشترك.....
68	6- تأثير الأس الهيدروجيني علي النوبان
76	7- تأثير النحلل المائي
78	8- تأثير المعقدات
80	* تطبيقات المحاليل المنظمة في الفصل التحليلي
83	* التحكم في الحامضية عند الترسيب بكبريتيد الهيدروجين
84	* الفصل باستخدام تكوين الأيون المعقد
87	* الترسيب التجزيئي
89	* أمثلة محلولة
100	* الأسئلة

105	الباب الرابع : أساسيات التحليل الحجمي
105	* التحليل الحجمي بالمعايرة
105	* شروط عملية التحليل الحجمي
106	* الأدوات المستخدمة في التحليل الحجمي
106	* المحاليل القياسية
106	* شروط المادة القياسية الأولية
107	* المواد القياسية في التحليل الحجمي
107	1- تفاعلات التعادل
107	2- تفاعلات الأكسدة والاختزال
108	3- تفاعلات الترسيب
108	* الحسابات
108	- الوزن المكافئ
109	- الوزن المكافئ للحامض

109	- الوزن المكافئ للقاعدة
111	- الوزن المكافئ للأملاح القاعدية
111	- الوزن المكافئ للأملاح الحامضية
112	- الأوزان المكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة
112	- الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات..
	* طرق التعبير عن تراكيز المحاليل المستخدمة في التحليل
114	الحجمي
114	1- العيارية
117	2- المولارية
118	3- التركيز المئوي الوزني
119	4- التركيز المولالي
120	5- التركيز بالكسر المولي
120	6- نسبة الوزن الي الحجم
121	7- النسبة الوزنية أو النسبة الحجمية
125	8- تحضير المحاليل القياسية التقريبية
126	* تفاعلات التحليل الحجمي والأدلة القياسية
126	1- طرق التحليل الحجمي بالتعادل
127	2- طرق التحليل الحجمي بالترسيب
128	أ - الطرق المباشرة
128	1- طريقة موهر
128	2- طريقة فاجان
128	ب - الطرق غير المباشرة
129	3- طرق التحليل الحجمي بتكوين المعقدات
130	4- طرق التحليل الحجمي بقياس الأكسدة والاختزال

131	أ - تفاعلات برمنجنات البوتاسيوم
131	1- الوسط الحامضي
132	2- الوسط القاعدي الضعيف
132	ب - تفاعلات ثنائي كرومات البوتاسيوم
133	ج - التفاعلات المشتملة علي اليود
135	* الكشف عن نقاط التكافؤ
136	أولاً : الكشف عن نقطة التكافؤ للمعايير الترسيبية
136	أ - تكوين راسب ملون
138	1- دليل المعقد الملون
139	2- الدلائل الامتزازية
141	3- مقياس فرق الجهد
141	* حساب خطأ نقطة النهاية في العيارية الترسيبية
143	* ثانياً : المعايير التعادلية
145	* أمثلة محلولة
158	* الأسئلة
165	الباب الخامس : نظرية معاير التبادل
165	* تعريف الأحماض والقواعد والأملاح
167	* أمثلة علي تفاعلات الأحماض والقواعد
169	* الأساس النظري للمعايرة الحامضية والقاعدية
169	* ثابت الحاصل الأيوني للماء
171	* درجة الحامضية ودرجة القاعدية
175	* المحاليل المنظمة
177	* الأدلة المستخدمة في معاير التبادل

180 * المتغيرات المؤثرة في سلوك الأدلة
180 * تفسير عمل الأدلة
180 أولاً : النظرية الأيونية
183 ثانياً : النظرية الكروموفورية
184 ثالثاً : النظرية الأيونية الكروموفورية
185 * منحنيات التعادل
189 * أمثلة محلولة
200 * الأسئلة

209 الباب السادس : تفاعلات الأكسدة والاختزال

209 * تفاعلات الأكسدة والاختزال
211 * وزن معادلات الأكسدة والاختزال
214 * العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة الهامة
214 أ - العوامل المؤكسدة المهمة
214 1-برمنجنات البوتاسيوم
215 2-دايكرومات البوتاسيوم
216 3-حامض النتريك
216 4-الهالوجينات
217 5-الماء الملكي
218 6-فوق أكسيد الهيدروجين
219 ب - العوامل المختزلة المهمة
219 1-ثاني أكسيد الكبريت أو حامض الكبريتوز
219 2-كبريتيد الهيدروجين
219 3-حامض الهيدروأبيديك

220	4-كلوريد القصديروز
221	5- الفلزات كالحديد والألومونيوم والزنك
221	
222	* مكافئ المادة المؤكسدة أو المختزلة
230	* نظرية الأكسدة والاختزال العيارية
238	* الأدلة الذاتية
239	* الأدلة الخاصة
239	* الأدلة الخارجية
239	* أدلة الأكسدة والاختزال
241	* اختيار الدليل
243	* التركيب الكيميائي لأدلة الأكسدة والاختزال
246	* أمثلة محلولة
258	* الأسئلة
265	الباب السابع : نظرية المعايرة الترسيبية
265	* تفاعلات الترسيب
269	* تعيين نقطة الانتهاء في التفاعلات الترسيبية
269	1-تكوين راسب ملون
271	2-تكوين ملون ذائب
271	3- استعمال الأدلة الامتزازية
276	* حاصل الإذابة
276	* الذوبان
279	* أهم العوامل المؤثرة علي الذوبان
279	1-تأثير الأيون المشترك

281	2- تأثير تشكل الأيونات المعقدة
283	3- تأثير تركيز أيون الهيدروجين
284	4- تأثير العوامل الأخرى
284	* أمثلة وتطبيقات علي تفاعلات الترسيب
286	* المعايرة الفضية
289	* أمثلة محلولة
295	* الأسئلة
299	الباب الثامن : التحليل الوزني
304	* صفات الرواسب والكواشف المرسبة في التحليل الوزني
304	* العوامل التي تحدد حجم دقائق الراسب
305	* ميكانيكية تكوين راسب
306	* السيطرة العملية علي حجم الدقائق
306	* الرواسب الغروية
307	* تخثر الغرويات
307	* تعمير الرواسب
308	* السيطرة علي حجم البلورة
308	1- الترسيب في محاليل ساخنة
309	2- ضبط الأس الهيدروجيني للمحلول
309	3- زيادة العامل المرسب ببطء مع التحريك
309	* تبعثر الغرويات
310	* الترسيب من محلول متجانس
311	* طرق التحليل الوزني
311	أولاً : طرق الانحلال والتطاير

- 311 أ - إنحلال مواد صلبة في درجات حرارة عالية
- 311 ب - إمتصاص النواتج الغازية
- 312 ثانياً : طرق العزل
- 313 ثالثاً : طرق الترسيب الوزني
- * الصفات التي يجب توافرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني
- 314 القواعد الأساسية لترسيب وترشيح الرواسب
- 314 * المرسبات
- 315 1-المرسبات غير العضوية
- 316 2-المرسبات العضوية
- 316 * عوامل تكوين المعقدات
- 316 أولاً : 8 - هيدروكسي كوينولين
- 317 ثانياً : α - نيتروز - β - نفتول
- 318 ثالثاً : ثنائي ميل جلاي أوكزيم
- 318 * عوامل تكوين الأملاح
- 318 1-بورن رباعي فينيل الصوديوم
- 318 2-البنزين
- 319 3-الأحماض الأرسونية المعوضة
- 319 * مميزات طرق الترسيب باستخدام الكواشف العضوية
- 320 * مساوئ العوامل الترسيبية العضوية
- * ملخص الطرق العامة لضمان الحصول علي راسب ذي نقاوة معقولة
- 320 أمثلة محلولة
- 322 * الأسئلة
- 331

335 الباب التاسع : طرق التحليل الطيفي
335	* التحليل الضوئي
335	* مناطق الطيف الكهرومغناطيسي
336	* وحدات القياس
338	* إمتصاص وانبعاث الأشعة الكهرومغناطيسية
340	* قوانين الطاقة الاشعاعية
340	أ - قانون لامبرت
341	ب - قانون بيير
341	ج - قانون بيير - لامبرت
341	* الطيف والتركيز
343	* الانحراف عن قانون بيير
344	* صفات المحاليل الملونة التي تقاس بالمطياف الفوتومتري
345	* المطياف
345	1- المطياف ذو الحزمة الضوئية الواحدة
346	2- المطياف ذو الحزمتين الضوئيتين
347	* أجزاء المطياف
347	أولاً : مصادر الأشعة
347	ثانياً : المفرقات (المونوكروميتر)
348	1- المرشحات الضوئية
348	أ - المرشحات الزجاجية
348	ب - مرشحات راتن
349	ج - المرشحات التداخلية
350	2- المنشورات
351	3- المحرز

351 ثالثاً : الكواشف
352 • أنواع الكواشف
352 أولاً : الأنبوب الكهروضوئي
352 ثانياً : خلية الطبقة الحاجزة
353 ثالثاً : خلايا العينة
353 • التحليل بواسطة المطياف
353 أ - التحليل النوعي
355 ب - التحليل الكمي
355 ج - قانون بيير
356 د - طريقة المعايير
356 • المعايير الفوتومترية
356 • الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايير الفوتومترية
359 • الأسئلة

363 الباب العاشر : طرق التحليل الجهدية
363 • الخلية الجلفانية
366 • قطب الهيدروجين القياسي
368 • أنواع الأقطاب
369 أولاً : أقطاب الفلزات وأيوناتها
369 ثانياً : الأقطاب الغازية
369 ثالثاً : أقطاب فلز واحد أملاحه عديمة النوبان
371 رابعاً : أقطاب الأكسدة والاختزال
372 خامساً : الأقطاب الانتقائية للأيون
373 • تأثير التركيز علي جهد الخلية - معادلة نرنست

375 * خلية التركيز
376 * العلاقة بين الجهد القياسي وثابت الاتزان
378 * المعايير الجهدية
379 * معايرة حمض بقاعدة
 * منحنيات المعايرة لتفاعلات الأكسدة والاختزال بقياس فرق
380 الجهد
383 * أمثلة محلولة
388 * الأسئلة

393 الباب الحادي عشر : طرق التحليل البولاروجرافية

393 * خلايا البولاروجرافيا
394 * البولاروجرام
397 * معادلة أيكوفيك
397 * مميزات وتحديدات قطب الزئبق المتقاطر
398 * أقصى تيار
399 * موجات الأكسجين
400 * التحليل بواسطة البولاروجرافيا
400 1- تحليل المخاليط
401 2- تقدير التركيز
402 3- التحليل البولاروجرافي اللاعضوي
403 4- التحليل البولاروجرافي العضوي
404 * المعايير الأمبيرومترية
405 * منحنيات المعاير الأمبيرومترية
407 * الأسئلة

411	الباب الثاني عشر : طرق الفصل التحليلية
411	* الأخطاء الناتجة عن عملية الفصل
414	* الفصل بواسطة الترسيب
414	* طرق الفصل بالتحكم في الحامضية
415	* الفصل باستعمال محاليل الأحماض القوية
415	* ترسيب الأكاسيد القاعدية من المحاليل المنظمة
417	* الفصل باستعمال محاليل القواعد القوية
417	* عمليات الفصل على هيئة كبريتيد
417	* المرسبات
417	* طرق الاستخلاص
418	* الأساس النظري
420	* النسبة المئوية المستخلصة
421	* أنواع الاستخلاص
421	1- الاستخلاص البسيط
422	2- الاستخلاص المستمر أو الشامل
423	* بعض الأمثلة لعمليات الاستخلاص اللاعضوية
423	1- الاستخلاص بالمذيب للفلزات
423	2- استخلاص النترات
424	3- استخلاص المركبات المخيلية
424	* الفصل بواسطة التقطير
425	* الفصل بواسطة الكروموتوجرافيا
425	* أنواع الأطوال المتحركة والمستقرة
426	* نسبة الحاجز الفاصل

426 * الوصف العام لعملية الكروماتوجرافيا
427 * نظريات كروماتوجرافيا النزول
428 * نظرية الصفية
429 * معدل حركة المذاب
431 * بعض الأنواع الشائعة من الكروماتوجرافيا
431 1- كروماتوجرافيا الغاز - السائل
431 2- كروماتوجرافيا الحاجز الفاصل السائل
432 3- كروماتوجرافيا الامتصاص
432 4- كروماتوجرافيا التبادل الأيوني
433 5- كروماتوجرافيا الورق
433 6- كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة
434 7- كروماتوجرافيا الغاز
435 * الأسئلة
439 * المصطلحات العلمية
467 * الملاحق
473 * المراجع
479 * المحتويات